

**BORYLSUBSTITUIERTE LACTAME,  
PYRIMIDINE UND PURINE:  
EIN BEITRAG ZUR O-/N-BOROTROPIE**

**Katharina Neukirchinger**







**Borylsubstituierte Lactame, Pyrimidine und Purine: Ein Beitrag  
zur O-/N-Borotropie**

Dissertation  
der  
Fakultät für Chemie und Pharmazie  
der  
Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt von  
Katharina Neukirchinger  
aus München

Februar 1986



1. Berichterstatter: Prof. Dr. H. Nöth

2. Berichterstatter: Prof. Dr. W. Beck

Tag der mündlichen Prüfung: 21. März 1986



Die Würde des Menschen steht und fällt damit, daß er sich Ziele im Unerreichbaren setzen kann, wie seine Tragik darin liegt, daß er den Weltlauf und die Praktiken der Welt gegen sich hat.

Hermann Hesse

Für Peter  
und  
meine Eltern



Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von November 1982 bis August 1985 am Institut für Anorganische Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München unter Leitung von

Herrn Prof. Dr. Heinrich Nöth  
durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. H. Nöth danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit, für viele interessante Diskussionen und für seine großzügige persönliche Unterstützung.



Dank

Ich habe mich im Arbeitskreis immer wohl gefühlt und möchte daher allen meinen Kolleginnen und Kollegen danken für die nette, freundschaftliche Zusammenarbeit.

Besonders bedanken möchte ich mich bei

Frau C. Stader, Frau E. Hanecker, Frau Dr. H. Prigge und Herrn Dr. W. Storch für interessante, aufschlußreiche Diskussionen;  
Frau E. Hanecker für die Durchführung der Röntgenstrukturanalyse;

Frau Dr. H. Prigge, Frau A. Bittner, Herrn D. Schlosser, Herrn P. Kölle und Herrn U. Wietelmann für die Aufnahme von NMR-Spektren;

Frau R. Wagner für ihre Unterstützung beim Anfertigen der Zeichnungen;

Herrn E. Mayer für seine engagierte Mitarbeit im Rahmen seines Fortgeschrittenen-Praktikums;

Herrn Dr. B. Glaser für die gründliche Einführung in das Textverarbeitungssystem des Leibniz-Rechenzentrums der Bayerischen Akademie der Wissenschaften;

Frau D. Ewald für die Aufnahme der Massenspektren, Frau Hanatschek und Frau Schöninger für die IR-Spektren, Frau Jontczak, Frau E. Eichin und Frau U. Stara für NMR-Spektren, Frau Moser und Herrn Schönauer für die Elementaranalysen und Herrn Lenke für die Erledigung glastechnischer Arbeiten;

meinem Mann, der mir bei der Durchführung dieser Arbeit immer geduldig und hilfsbereit zur Seite stand.



## Inhalt

### EINLEITUNG UND AUFGABENSTELLUNG

|                       |   |
|-----------------------|---|
| Einleitung.....       | 1 |
| Aufgabenstellung..... | 5 |

### BESCHREIBUNG DER ERGEBNISSE

|          |                                                                             |    |
|----------|-----------------------------------------------------------------------------|----|
| I.       | Umsetzungen von $\gamma$ -, $\delta$ - und $\epsilon$ -Lactamen mit Boranen | 8  |
| 1.1.     | Einleitung.....                                                             | 8  |
| 1.2.     | Umsetzungen von 2-Pyrrolidon, <u>1</u> .....                                | 8  |
| 1.2.1.   | Mit Diboran.....                                                            | 8  |
| 1.2.2.   | Mit Boran - Tetrahydrofuran.....                                            | 10 |
| 1.2.3.   | Mit Bortrifluorid - Ether.....                                              | 11 |
| 1.2.4.   | Mit Bortrichlorid.....                                                      | 13 |
| 1.2.5.   | Mit Tris(dimethylamino)boran.....                                           | 16 |
| 1.2.6.   | Mit Triisopropylboran.....                                                  | 19 |
| 1.2.7.   | Mit n-Butyllithium.....                                                     | 20 |
| 1.2.8.   | Mit (tert.-Butylimino)(2.2.6.6-tetramethylpiperi-<br>dino)boran.....        | 21 |
| 1.2.9.   | IR-Spektren.....                                                            | 24 |
| 1.2.10.  | Zusammenfassung.....                                                        | 25 |
| 2.1.     | Umsetzungen von 1-Trimethylsilyl-2-pyrrolidon, <u>18</u>                    | 27 |
| 2.1.1.   | Einleitung.....                                                             | 27 |
| 2.1.2.   | Mit 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan.....                                          | 27 |
| 2.1.3.   | Mit Bortrihalogeniden.....                                                  | 30 |
| 2.1.3.1. | Mit Bortrifluorid - Ether.....                                              | 30 |
| 2.1.3.2. | Mit Bortrichlorid.....                                                      | 32 |

|          |                                                                                                                        |    |
|----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 2.1.4.   | Mit Triisopropylboran.....                                                                                             | 34 |
| 2.1.5.   | Mit Aminoborhalogeniden.....                                                                                           | 35 |
| 2.1.5.1. | Mit 2-Chlor-1.3-dimethyl-1.3.2-diazaborolidin....                                                                      | 35 |
| 2.1.5.2. | Mit Bis(dimethylamino)borchlorid und Diethylaminobordichlorid.....                                                     | 37 |
| 2.1.6.   | Mit Diisopropylborchlorid, Di-tert.-butylborchlorid und Diphenylborbromid.....                                         | 38 |
| 2.1.7.   | Mit (tert.-Butylimino)(2.2.6.6-tetramethylpiperidino)boran.....                                                        | 42 |
| 2.1.8.   | IR-Spektren.....                                                                                                       | 45 |
| 2.1.9.   | Zusammenfassung.....                                                                                                   | 47 |
| 3.1.     | Umsetzungen von Lithium-2-pyrrolidon, <u>14</u> .....                                                                  | 49 |
| 3.1.1.   | Mit Bortrichlorid.....                                                                                                 | 49 |
| 3.1.2.   | Mit Diphenylborbromid.....                                                                                             | 49 |
| 3.1.3.   | Mit B-Methoxy-9-borabicyclo[3.3.1]nonan.....                                                                           | 49 |
| 3.1.4.   | Mit Trimethylamin - boran.....                                                                                         | 55 |
| 3.1.4.1. | Umsetzung von Lithium-2-pyrrolidonylboranat <u>34</u> mit 2-Pyrrolidonhydrochlorid.....                                | 57 |
| 3.1.5.   | IR-Spektren.....                                                                                                       | 58 |
| 3.1.6.   | Zusammenfassung.....                                                                                                   | 59 |
| 4.1.     | Umsetzungen von 2-Piperidon, <u>36</u> und $\epsilon$ -Caprolactam                                                     | 60 |
| 4.1.1.   | Mit Tris(dimethylamino)boran.....                                                                                      | 60 |
| 4.1.2.   | Mit n-Butyllithium.....                                                                                                | 60 |
| 4.1.2.1. | Umsetzung von Lithium-2-piperidon mit B-Methoxy-9-borabicyclo[3.3.1]nonan.....                                         | 61 |
| 4.1.3.   | IR-Spektren.....                                                                                                       | 62 |
| 5.1.     | Umsetzungen von 1-Trimethylsilyl-2-piperidon, <u>40</u> und 1-Trimethylsilyl- $\epsilon$ -caprolactam, <u>41</u> ..... | 64 |

|        |                                                                             |     |
|--------|-----------------------------------------------------------------------------|-----|
| 5.1.1. | Mit 2-Chlor-1.3-dimethyl-1.3.2-diazaborolidin....                           | 64  |
| 5.1.2. | Mit Diisopropylborchlorid.....                                              | 66  |
| 5.1.3. | IR-Spektren.....                                                            | 70  |
| 5.1.4. | Zusammenfassung.....                                                        | 72  |
| 6.     | Vergleichende Literaturübersicht.....                                       | 73  |
| II.    | Umsetzungen von ausgewählten Purin- und Pyrimidinderivaten mit Boranen..... | 76  |
| 1.1.   | Einleitung.....                                                             | 76  |
| 1.2.   | Umsetzungen von 2.4-Bis-O-trimethylsilyluracil, <u>46</u>                   | 77  |
| 1.2.1. | Mit Diaminoborchloriden.....                                                | 77  |
| 1.2.2. | Mit Dialkyl- und Diarylborhalogeniden.....                                  | 83  |
| 1.2.3. | Mit B-Methoxy-9-borabicyclo[3.3.1]nonan.....                                | 87  |
| 1.2.4. | IR-Spektren.....                                                            | 88  |
| 1.2.5. | Zusammenfassung.....                                                        | 90  |
| 2.1.   | Umsetzungen von 2.6.9-Tris-N,N',O-trimethylsilylguanin, <u>47</u> .....     | 91  |
| III.   | Umsetzungen von N,N'-Bis(trimethylsilyl)harnstoff mit Boranen.....          | 93  |
| 1.1.   | Einleitung.....                                                             | 93  |
| 1.2.   | Mit Phenylbordichlorid.....                                                 | 95  |
| 1.3.   | Mit 2.2.6.6-Tetramethylpiperidinobordichlorid....                           | 96  |
| 1.4.   | Zusammenfassung.....                                                        | 98  |
| 1.5.   | IR-Spektren.....                                                            | 99  |
| IV.    | Versuche zur Darstellung eines boranalogen Phenylalanins.....               | 100 |
| 1.1.   | Einleitung.....                                                             | 100 |

|      |                                                           |     |
|------|-----------------------------------------------------------|-----|
| 1.2. | Umsetzungen mit Trimethylamin-benzylhydrido-              |     |
|      | boran, <u>67</u> .....                                    | 101 |
| 1.3. | Röntgenstrukturanalyse von Trimethylamin-benzyl-          |     |
|      | cyanohydridoboran, <u>68</u> .....                        | 104 |
| 1.4. | Umsetzungen mit Trimethylamin-benzylboran, <u>66</u> .... | 106 |
| 1.5. | Zusammenfassung.....                                      | 107 |

#### EXPERIMENTELLER TEIL

|                                          |     |
|------------------------------------------|-----|
| Versuchsbedingungen und Meßmethoden..... | 108 |
| Ausgangsverbindungen.....                | 111 |
| Versuche zu Kapitel I.....               | 116 |
| Versuche zu Kapitel II.....              | 145 |
| Versuche zu Kapitel III.....             | 154 |
| Versuche zu Kapitel IV.....              | 157 |
| Literatur.....                           | 163 |
| Lebenslauf                               |     |

Verwendete Abkürzungen:

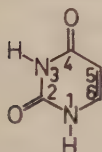
|                 |                                             |
|-----------------|---------------------------------------------|
| R               | : Alkyl, Aryl                               |
| X               | : Halogen                                   |
| Me              | : Methyl                                    |
| Et              | : Ethyl                                     |
| <sup>i</sup> Pr | : iso-Propyl                                |
| <sup>t</sup> Bu | : tert.-Butyl                               |
| Ph              | : Phenyl                                    |
| pyr             | : 2-Pyrrolidon                              |
| pip             | : 2-Piperidon                               |
| tmp             | : 2.2.6.6-Tetramethylpiperidin              |
| 9-BBN           | : 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan                 |
| LM              | : Lösungsmittel                             |
| THF             | : Tetrahydrofuran                           |
| DMSO            | : Dimethylsulfoxid                          |
| TMEDA           | : Tetramethylethylendiamin                  |
| ÖV              | : Ölpumpenvakuum ( $4 \times 10^{-3}$ Torr) |
| RT              | : Raumtemperatur                            |
| Min             | : Minuten                                   |
| h               | : Stunden                                   |
| d               | : Tage                                      |
| Smp.            | : Schmelzpunkt                              |
| Sdp.            | : Siedepunkt                                |
| Zers.           | : Zersetzung                                |
| EN              | : Elektronegativität                        |
| GW              | : Gleichgewicht                             |
| NMR             | : Nuclear Magnetic Resonance                |

|      |             |
|------|-------------|
| s    | : Singulett |
| d    | : Dublett   |
| t    | : Triplett  |
| q    | : Quartett  |
| sept | : Septett   |
| o-   | : ortho-    |
| m-   | : meta-     |
| p-   | : para-     |

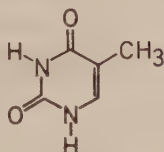
## EINLEITUNG UND AUFGABENSTELLUNG

### Einleitung

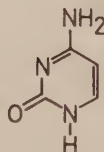
Die Pyrimidinbasen Uracil, Thymin und Cytosin sowie die Purinbasen Adenin und Guanin spielen eine wichtige Rolle bei vielen biochemischen Prozessen.



Uracil



Thymin

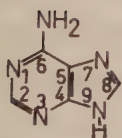


Cytosin

2,4-Dioxypyrimidin

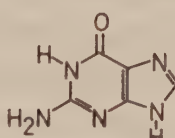
5-Methyl-2,4-dioxo-  
pyrimidin

4-Amino-2-oxo-  
pyrimidin



Adenin

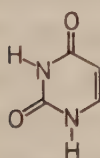
6-Aminopurin



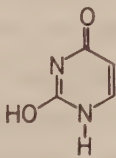
Guanin

2-Amino-6-oxopurin

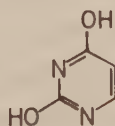
Bei allen diesen schwachen Basen sind verschiedene Tautomere möglich, wobei sie in biologischen Molekülen überwiegend in der Lactam-Form vorliegen<sup>1)</sup>.



Lactam-Form



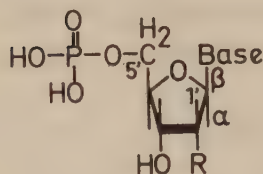
Lactim-Form



Doppellactim-Form

des Uracils.

In Nucleosiden sind die genannten Basen  $\beta$ -N-glykosidisch an einen Zuckerrest, D-Ribose oder 2'-Desoxy-D-ribose, gebunden. Nucleotide sind zusätzlich an einer oder mehreren Hydroxygruppen des Zuckers verestert.



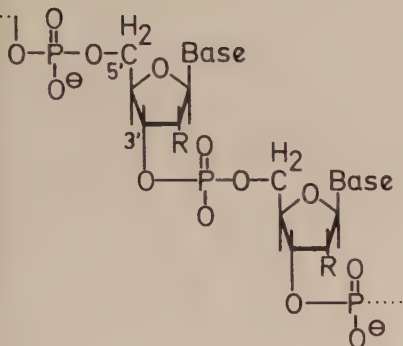
R = OH: Ribonucleosid-  
5'-monophosphat

R = H: 2'-Desoxyribonucleosid-  
5'-monophosphat

Nucleotid

Sie sind von Bedeutung als Energielieferanten - Adenosintriphosphat (ATP) ist der wichtigste Energieüberträger der Zelle -, als Substrate bestimmter Enzyme und als Coenzymbestandteile<sup>2)</sup>. Die Nucleotide cAMP (cyclisches Adenosin-3',5'-monophosphat) und cGMP (cyclisches Guanosin-3',5'-monophosphat) sind beteiligt bei der biochemischen Wirkungsweise von Hormonen, indem sie Signale von Hormonen aus dem Blutstrom in der Zelle weiterleiten und verstärken<sup>3)4)</sup>.

In polymerer Form bilden sie als hochmolekulare Polynucleotidketten die Nucleinsäuren. Das Grundgerüst einer solchen Kette besteht aus Zuckereinheiten in furanoider Form, die über die Hydroxygruppen am C3'- und C5'-Atom mit Phosphorsäure verestert sind. Die Pyrimidin- bzw. Purinbasen sind an C1' des Zuckers gebunden. Nucleinsäuren, die als Zuckerkomponente 2'-Desoxy-D-ribose enthalten, heißen Desoxyribonucleinsäure (DNA), solche, die D-Ribose enthalten, Ribonucleinsäure (RNA).

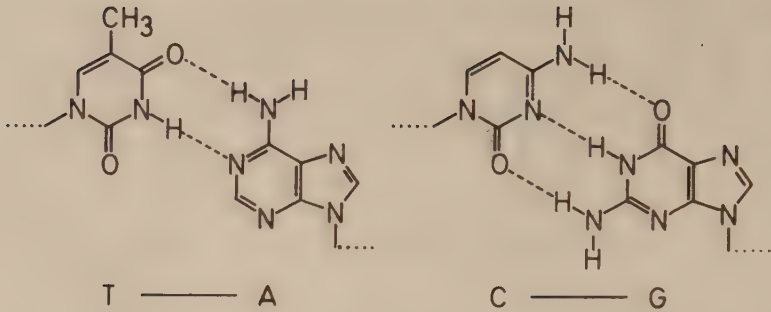


R = OH: D-Ribose

R = H: 2'-Desoxy-D-ribose

Die RNA, bei der man mindestens drei Haupttypen unterscheiden kann, die Messenger-RNA, die Transfer-RNA und die ribosomale RNA<sup>3)</sup>, und die bei der Übertragung der genetischen Information eine Rolle spielt, findet man hauptsächlich im Plasma und in den Ribosomen. Als Basen fungieren in der RNA Uracil, Cytosin, Adenin, Guanin und in geringen Mengen sog. seltene Basen.

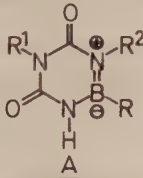
Die DNA als Träger der Erbinformation ist im Zellkern in den Chromosomen lokalisiert. Die Basen der DNA sind Thymin, Cytosin, Adenin und Guanin. Zur Struktur der DNA postulierten Watson und Crick 1953<sup>5)</sup>, daß zwei antiparallele DNA-Moleküle schraubenförmig in einer Doppelhelix angeordnet sind. Die Basen stehen dabei zur Innenseite der Doppelhelix, senkrecht zur Schraubenachse und parallel zueinander. Durch H-Brücken zwischen je einer Base des einen Stranges und einer Base des anderen Stranges wird die Helix zusammengehalten. Dabei sind aus räumlichen Gründen nur bestimmte Basenkombinationen möglich: Adenin - Thymin (in der RNA Uracil) und Cytosin - Guanin. So ist durch die Basenfolge des einen DNA-Stranges automatisch die Basenfolge des anderen Stranges festgelegt.



Die genetische Information, die für die Proteinsynthesen der verschiedenen Organismen benötigt wird, ist in der Basensequenz gespeichert. Dieser genetische Code, mit drei Basen pro Codon, ist heute vollständig entschlüsselt<sup>6)7)</sup> und jedes Codon konnte eindeutig einer Aminosäure zugeordnet werden.

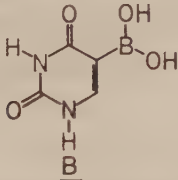
## Aufgabenstellung

In den vergangenen Jahren wurden verschiedene azaborologe bzw. borylsubstituierte Pyrimidine und Purine synthetisiert und ihre Wirkung in lebenden Organismen untersucht. So sind die pyrimidinartigen 2,3,5-substituierten 4,6-Dioxo-1,3,5,2-triazaborinane A als Fungizide wirksam<sup>8)</sup>.

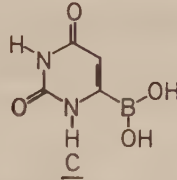


$R = R^1 = R^2 = \text{Alkyl, Aryl}$

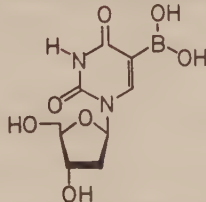
Für die beiden in 5- bzw. 6-Stellung dihydroxyborylsubstituierten Uracile B und C konnte keine biologische Aktivität festgestellt werden.



und



Im Nucleosid dagegen, als 5-(Dihydroxyboryl)-2'-desoxyuridin



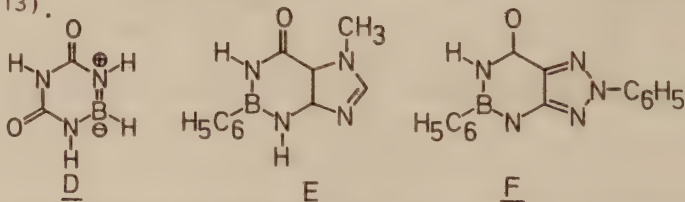
wird die Replikation von Herpes simplex-Viren in der Zellkultur gehemmt<sup>9)</sup>. Für die Tumorthherapie sind die drei letztgenannten Verbindungen nicht geeignet, da sie weder in Normalhirn- noch in Tumorgewebe akkumulieren<sup>9)10)</sup>. Bei dieser Therapie, die vorwiegend bei Hirntumoren eingesetzt wird, ist es wichtig, eine möglichst hohe Borkonzentration im Tumorgewebe im Gegensatz zum

restlichen Gewebe zu erreichen. Nach Applikation eines borhaltigen Pharmakons wird der Tumor mit langsamen, gewebeunschädlichen Neutronen bestrahlt. Die bei der Kernreaktion mit  $^{10}\text{B}$  (die natürliche Häufigkeit neben dem  $^{11}\text{B}$ -Isotop beträgt 19.61%)

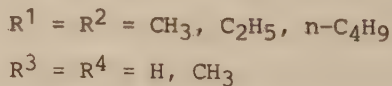
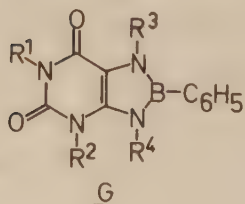


entstehende sehr energiereiche Teilchenstrahlung besitzt nur eine geringe Reichweite von ca. 10  $\mu\text{m}$ , was etwa dem Durchmesser einer Zelle entspricht. Auf diese Weise kann selektiv Tumorgewebe zerstört werden<sup>11)</sup>.

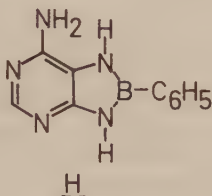
Das azaborologe Uracil 4,6-Dioxo-1,3,5,2-triazaborinan D ist in diesem Zusammenhang als Antimetabolit interessant<sup>12)</sup>, ebenso wie die Purinanalogen 2-Phenyl-6-hydroxy-7-methyl-2-boradihydropurin E und 2,8-Diphenyl-6-hydroxy-(1H)-2-bora-8-azadihydropurin F, die sich aber für die Chemotherapie als zu hydrolyseempfindlich erwiesen<sup>13)</sup>.



Die purinverwandten Boronsäureamide G zeigen weder nennenswerte Antitumor-Eigenschaften<sup>14)</sup>, noch sind sie besonders wirksam gegen Viren, Bakterien und Pilze<sup>15)</sup>.



Ein weiteres Boronsäureamid, 6-Amino-8-phenyl-8-borapurin H, ein borologes Adenin erwies sich im Test an der Hausfliege als chemosterilisierend und toxisch<sup>16)</sup>.



Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Darstellung neuer boryl-substituierter Pyrimidin- und Purinbasen. Die Grundkörper dieser Basen tragen mehrere funktionelle Gruppen, die bei der Borylierung mit unterschiedlicher Geschwindigkeit reagieren und damit zu verschiedenen Reaktionsprodukten führen können.

Um die Vielzahl der Reaktionsmöglichkeiten einzuschränken, wurden daher zuerst Lactame (Grundkörper und Derivate der 5-, 6- und 7-Ringe) als einfache Modellsysteme boryliert und zu Vergleichen herangezogen. Interessant war hier auch die Frage nach borotropen Umlagerungen und deren Untersuchung (Kapitel I). Es folgt in Kapitel II eine Beschreibung der Resultate, die mit Uracil- und Guanin-Derivaten als Repräsentanten der Nuclein-Basen erzielt wurden. Kapitel III befaßt sich mit den Ergebnissen der Umsetzungen von trimethylsilylsubstituiertem Harnstoff, dessen funktionelle Gruppen ebenfalls mit denen der Basen vergleichbar sind. Schließlich werden im letzten Kapitel (IV) Versuche zur Darstellung des boranalogen Phenylalanins, das ebenso wie die borylsubstituierten Basen von pharmakologischem Interesse sein könnte, behandelt.

## I. Umsetzungen von $\gamma$ -, $\delta$ - und $\epsilon$ -Lactamen mit Boranen

### 1.1. Einleitung

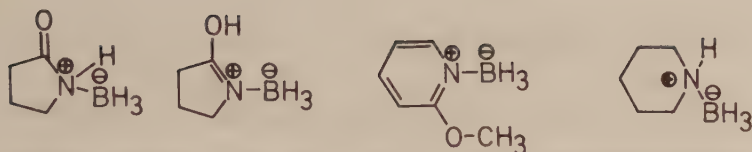
Da das Reaktionsverhalten von  $\gamma$ -,  $\delta$ - und  $\epsilon$ -Lactamen, sowie ihrer N-trimethylsilylsubstituierten Derivate und Lithiumsalze gegenüber Boranen noch nicht systematisch untersucht worden ist, wurde dieses Arbeitsgebiet ausführlich mit einer großen Vielfalt der eingesetzten Borane ( $\text{BH}_3$ ,  $\text{BX}_3$ ,  $\text{BR}_3$ ,  $\text{B}(\text{NR}_2)_3$ ,  $\text{B}(\text{NR}_2)_2\text{X}$  etc.) behandelt. Bei der Bildung von monomeren Substitutionsprodukten mußte ermittelt werden, ob der Borylrest über den Stickstoff oder den Sauerstoff an das Lactam gebunden ist oder ob ein Gemisch beider Formen vorliegt.

### 1.2. Umsetzungen von 2-Pyrrolidon, 1

#### 1.2.1. Mit Diboran

Diboran reagiert mit 2-Pyrrolidon 1 in Gegenwart von Ether beim Auftauen der tiefgefrorenen Reaktionsmischung. Dabei beobachtet man ab  $-5^\circ\text{C}$  eine leichte Gasentwicklung, die aber rasch wieder abklingt. In der Lösung befindet sich ein farbloser Niederschlag, der isoliert wurde.

Das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum der Lösung zeigt drei Signale, bei  $-0.8$  ppm,  $-5.3$  ppm und bei  $-15.5$  ppm (Quartett,  $^1J(^{11}\text{B}^1\text{H}) = 99$  Hz). Letzteres entspricht der Hauptmenge. Es handelt sich um ein  $\text{BH}_3$ -Addukt an 1 mit der Konstitution 2a oder 2b, was durch einen Datenvergleich belegt werden kann.



2a

2b

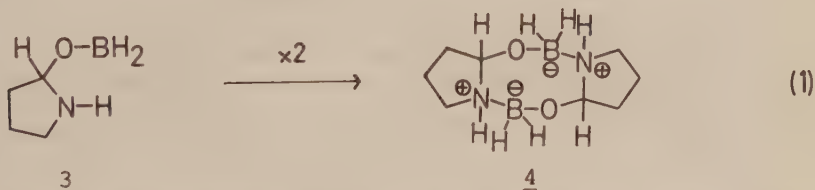
$\delta^{11}\text{B} = -14.6 \text{ ppm}^{17)}$   $\delta^{11}\text{B} = -15.3 \text{ ppm}^{18)}$

$^1\text{J}(^1\text{H}^{11}\text{B}) = 100 \text{ Hz}$   $^1\text{J}(^1\text{H}^{11}\text{B}) = 93 \text{ Hz}$

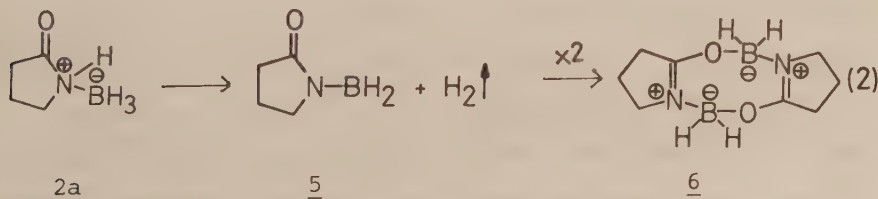
Der Niederschlag besteht aus einem Substanzgemisch mit sieben sehr breiten Signalen im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum (in  $\text{CDCl}_3$ ) bei 2.1 ppm, -5.2 ppm, -7.1 ppm, -16.0 ppm, -18.3 ppm, -22.8 ppm und -30.3 ppm. Alle Verschiebungen liegen also im Bereich vierfach koordinierten Bors.

Diboran ist zu reaktiv, um trotz der schonenden Reaktionsbedingungen zu einem einheitlichen Produkt mit 1 abzureagieren. Außerdem bietet 1 neben seinem freien Elektronenpaar am Stickstoff für die Adduktbildung eine Carbonylgruppe zur Reaktion an, was zu verschiedenen Folgeprodukten führen kann.

z.B.:

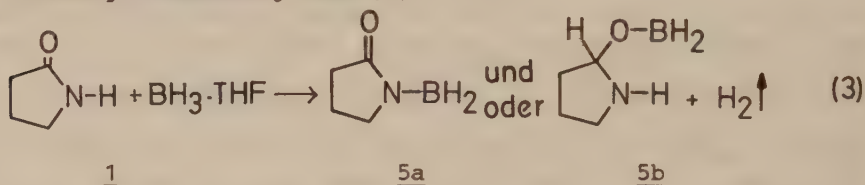


Eine weitere Reaktionsmöglichkeit ist die - beobachtete - Wasserstoffabspaltung aus 2 mit anschließender Dimerisierung:

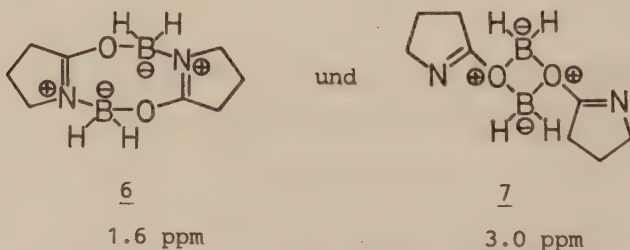


### 1.2.2. Mit Boran - Tetrahydrofuran

Die Umsetzung von 2-Pyrrolidon 1 mit  $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$  erfolgte bei  $-50^\circ\text{C}$ , wobei die Reaktionslösung klar blieb. Ab  $-40^\circ\text{C}$  setzt Wasserstoffentwicklung ein. Die entstandene Gasmenge entspricht einer vollständigen Umsetzung nach (3).



Direkt nach Beendigung der Reaktion zeigt das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum der Lösung nur zwei breite Signale bei 3.0 und 1.6 ppm, etwa im Verhältnis 1:1. Das schlechte Signal-Rausch Verhältnis im  $^1\text{H}$ -gekoppelten  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum erlaubt keine Aussage über  $^1\text{J}$  ( $^{11}\text{B}^1\text{H}$ ). Die Signale entsprechen den Dimeren 6 bzw. 7 ( $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ :  $\delta^{11}\text{B} = 0.7 \text{ ppm}^{19)}$



Die Reaktion bleibt aber auf dieser Stufe nicht stehen. Nach einigen Stunden enthält das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum schon sechs, nach mehreren Tagen acht Signale und zwar bei 2.9 ppm, 1.4 ppm, -3.6 ppm, -5.2 ppm, -7.4 ppm, -12.9 ppm, -15.9 ppm und -22.1 ppm. Die Hauptmengen entfallen dabei auf 2.9 ppm, 1.4 ppm und -7.4 ppm. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhielt man einen festen, glasartigen Rückstand, der sich beim Erwärmen (Festkör-

perdestillation) spontan unter Zersetzung aufblähte.

### 1.2.3. Mit Bortrifluorid - Ether

Da Diboran bzw.  $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$  mit 2-Pyrrolidon 1 in relativ unübersichtlicher Weise reagieren, wurde versucht, eine Addukt-Stufe anstelle von  $\text{BH}_3$  mit  $\text{BF}_3$  als Lewis-Säure zu fassen, da bekannt ist, daß die Substitution von Fluor bei dieser Lewis-Säure meist sehr schwierig ist. Die Umsetzung nach (4) erfolgte innerhalb einer Stunde in siedendem Ether. Das Additionsprodukt 8 konnte nach Entfernen des Lösungsmittels destillativ gereinigt werden.

Es erwies sich im Folgenden oft als schwierig, bei den Reaktionsprodukten (Addukte bzw. Substitutionsprodukte) zwischen einer B-O- und einer B-N-Bindung zu unterscheiden, da die chemischen Verschiebungen der Boratome beider Bindungstypen sehr ähnlich sind.

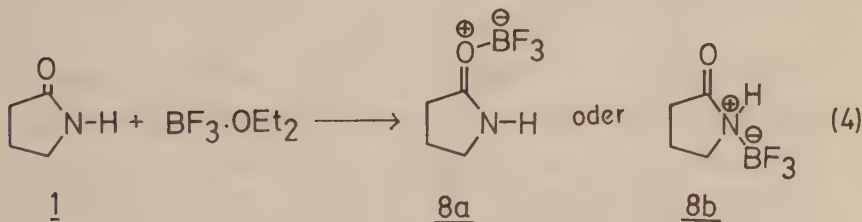
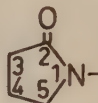


Tabelle 1:  $^1\text{H}$ -,  $^{11}\text{B}$ -,  $^{13}\text{C}$ -,  $^{14}\text{N}$ - und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Daten von 1 und 8 (in ppm). Im vorliegenden Text werden die C-Atome des Fünfrings wie folgt nummeriert:



Die Benennung der H-Atome entspricht den C-Atomen, an die sie gebunden sind, also H3 an C3 etc.

|                      |    |  <u>1</u> |  <u>8</u> | LM              |
|----------------------|----|--------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|
| $^1\text{H}$ -NMR    | H5 | 3.38 (t) <sup>a)</sup>                                                                     | 3.69 (t) <sup>c)</sup>                                                                     | $\text{CDCl}_3$ |
|                      | H3 | 2.35 - 1.96 (m)                                                                            | 2.80 (t) <sup>d)</sup>                                                                     |                 |
|                      | H4 |                                                                                            | 2.21 (m)                                                                                   |                 |
|                      | NH | 7.92 (s)                                                                                   | 7.90 (s)                                                                                   |                 |
| $^{13}\text{C}$ -NMR | C2 | 177.5                                                                                      | 181.4                                                                                      | $\text{CDCl}_3$ |
|                      | C5 | 40.7                                                                                       | 46.0                                                                                       |                 |
|                      | C3 | 28.6                                                                                       | 30.3                                                                                       |                 |
|                      | C4 | 19.1                                                                                       | 18.9                                                                                       |                 |
| $^{14}\text{N}$ -NMR |    | -264 <sup>b)</sup>                                                                         | -244 <sup>e)</sup>                                                                         | $\text{CDCl}_3$ |
| $^{11}\text{B}$ -NMR |    |                                                                                            | -0.5 <sup>f)</sup>                                                                         | $\text{CDCl}_3$ |
| $^{19}\text{F}$ -NMR |    |                                                                                            | -149.1                                                                                     | $\text{CDCl}_3$ |

a)  $^3J(^1\text{H}^1\text{H}) = 6.5 \text{ Hz}$ ; b)  $h_{1/2} = 1215 \text{ Hz}$ ; c)  $^3J(^1\text{H}^1\text{H}) = 7.3 \text{ Hz}$ ;

d)  $^3J(^1\text{H}^1\text{H}) = 8.1 \text{ Hz}$ ; e)  $h_{1/2} > 1000 \text{ Hz}$ ; f)  $h_{1/2} = 21.8 \text{ Hz}$

Das Massenspektrum (70 eV) enthält keinen Molekülpeak  $\text{M}^+ \cdot = 153$ . Der intensivste Peak mit  $m/e = 85$  entspricht 1.  $\text{BF}_3$  ( $m/e = 68$ ; 6%) tritt ebenso auf, wie die Zerfallsprodukte  $\text{BF}_2$  ( $m/e = 49$ ; 68%) und  $\text{BF}$  ( $m/e = 30$ ; 52%). Ein Vergleich der IR-Spektren

(Abb.2, S.24) zeigt, daß  $\nu(\text{N-H})$  in 8 mit  $3380\text{ cm}^{-1}$  zu höheren Wellenzahlen gegenüber 1 mit  $3240\text{ cm}^{-1}$  verschoben ist,  $\nu(\text{C=O})$  dagegen zu tieferen:  $1658\text{ cm}^{-1}$  in 8 und  $1687\text{ cm}^{-1}$  in 1.

Von einigen Amid-Halogenboranaddukten ist bekannt, daß das Halogenboran am Sauerstoff als basischeres Zentrum koordiniert<sup>20-22</sup>). Auch in diesem Fall deuten alle spektroskopischen Daten auf das Vorliegen von 8a hin. Läge 8b vor, müßte im IR-Spektrum eine Bande zwischen  $2700$  und  $2250\text{ cm}^{-1}$  für das Strukturelement  $\text{>}\overset{+}{\text{N}}\text{-H}$  auftreten, die aber nicht beobachtet wird. Dafür findet man eine für 8a zu erwartende Schwächung der  $\text{C=O}$ -Valenzschwingung. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sind die Protonen H3, H4 und H5 zu tiefem Feld verschoben, weitaus am stärksten davon H3 um  $0.59\text{ ppm}$ . In ähnlicher Weise ist der C2-Kohlenstoff im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum um ca.  $4\text{ ppm}$  tieffeldverschoben. Die Entschirmung von C2 und H3 ist durch den positiv geladenen Sauerstoff in 8a bedingt. Trotzdem ist der Carbonyl-Charakter aufgrund der Ähnlichkeit von C2 in 1 und 8 zum größten Teil erhalten.

Eine Umsetzung von 1 mit 2 Äquivalenten  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  führte zu keiner zweifachen Addition von  $\text{BF}_3$ , sondern wieder nur zu 8a.  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  konnte destillativ zurückgewonnen werden.

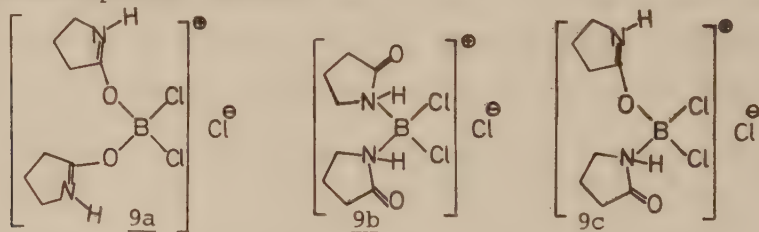
#### 1.2.4. Mit Bortrichlorid

Im Gegensatz zu 1.2.3. erhält man bei der Umsetzung von 2-Pyrrolidon 1 mit  $\text{BCl}_3$ , durchgeführt in Hexan bei RT, mehrere Produkte, die als farbloser Niederschlag anfallen. Im  $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektrum des Feststoffs, aufgenommen in  $\text{CDCl}_3$  sind vier Signale im Bereich des vierfach koordinierten Bors zu sehen, wobei sich

die Intensität der einzelnen Signale im Laufe der Zeit ändert:

| Signal [ppm] | %B nach 2h | %B nach 4 bzw. 5d |
|--------------|------------|-------------------|
| 7.0          | 60         | 17                |
| 5.8          | 30         | 68                |
| 3.1          | 4          | 13                |
| 0.1          | 6          | <2                |

Wird eine Lösung des Feststoffs in THF vermessen, treten nur zwei borchemische Verschiebungen mit 7.3 ppm (mehr als 90%) und 5.8 ppm auf, was darauf hinweist, daß die Produkt-Vielfalt erst durch weitere Reaktionen in bestimmten Lösungsmitteln entsteht. 1969 wurde von O. Bohunovsky et al.<sup>23)</sup> das Reaktionsprodukt aus 1 und BCl<sub>3</sub>, dargestellt in CHCl<sub>3</sub> bei 0°C als BCl<sub>3</sub>-Addukt an 2-Pyrrolidon beschrieben. Im vorliegenden Fall lassen aber die Werte der Elementaranalyse auf ein Boroniumsalz [Amin<sub>2</sub>BCl<sub>2</sub>]<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> mit zwei Pyrrolidonresten schließen. Dabei können die Aminreste entweder über den Sauerstoff oder über den Stickstoff (Struktur 9a-c) an das Boratom binden, was das Vorliegen mehrerer Signale im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum erklärt.



Derartige Addukte an BCl<sub>3</sub> [Amin<sub>2</sub>BCl<sub>2</sub>]<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>, die zwei Aminreste enthalten, sind schon länger bekannt<sup>24)</sup>. So wurden etwa [RH<sub>2</sub>N (Me<sub>2</sub>HN)BCl<sub>2</sub>]Cl mit R = <sup>n</sup>Bu, <sup>i</sup>Pr, H und [R<sub>2</sub>HN(Me<sub>2</sub>HN)BCl<sub>2</sub>]Cl mit R = Et, Me bei der Umsetzung von Cl<sub>3</sub>B·NHMe<sub>2</sub> mit verschiedenen Aminen<sup>24a)</sup> bzw. von BCl<sub>3</sub> mit 2 Mol NHMe<sub>2</sub><sup>24b)</sup> erhalten.

Eine Zuordnung der einzelnen Addukte 9 des nicht auftrennbaren Gemisches zu den Signalen des  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrums ist nicht möglich (Daten s. exp. Teil S.119). Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (in  $\text{CDCl}_3$ ) zeigt vier Signale für die verschiedenen NH-Protonen:

| NH, OH | H5       | H3       | H4       | Intensität |
|--------|----------|----------|----------|------------|
| 12.10  | 3.78 (m) | 3.12 (m) | 2.25 (m) | 5          |
| 12.03  |          |          |          |            |
| 11.65  |          |          |          | 11         |
| 10.77  |          |          |          | 7          |

Durch die vier NH-Signale kann ein dimeres Substitutionsprodukt ausgeschlossen werden.

IR-spektroskopisch ist sowohl ein scharfes Signal für  $=\text{N-H}$  bei  $3395\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen, als auch ein breites für  $\equiv\text{N-H}^+$  bei  $2720\text{ cm}^{-1}$ . Die Carbonylschwingungsbande  $\nu(\text{C=O}) = 1657\text{ cm}^{-1}$  ist breit und etwas zu tieferen Wellenzahlen verschoben (Überlagerung mit  $\nu(\text{C=N})$ ).

### 1.2.5. Mit Tris(dimethylamino)boran

Die Reaktion von 2-Pyrrolidon 1 mit  $B(NMe_2)_3$  wird untersucht, da bei diesen Basen mit keiner Adduktbildung, wohl aber mit Substitutionen zu rechnen war. Obwohl die Umsetzung im Molverhältnis 1:1 erfolgte, bildet sich in siedendem Hexan nach kurzer Zeit quantitativ unter  $HNMe_2$ -Abspaltung das Amidoboran-Aminaddukt 10 nach Gleichung (5).

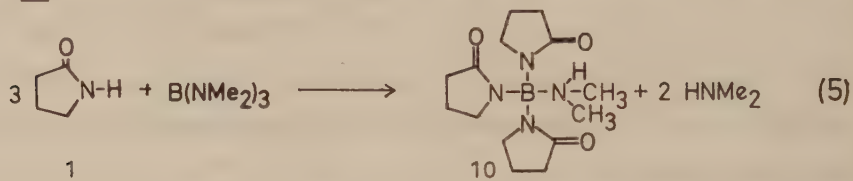
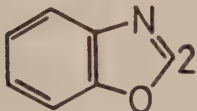


Tabelle 2:  $^1H$ -,  $^{11}B$ - und  $^{13}C$ -NMR-Daten von 10 (in ppm).

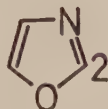
|               | $\delta$ [ppm] | Mult.    | $^3J(^1H^1H)$ [Hz] | Zuordnung       |
|---------------|----------------|----------|--------------------|-----------------|
| $^1H$ -NMR    | 7.78           | s, breit |                    | NH              |
|               | 3.22           | t        | 6.72               | H5              |
|               | 2.55           | d        | 5.60               | CH <sub>3</sub> |
|               | 2.25           | t        | 7.57               | H3              |
|               | 1.82           | m        |                    | H4              |
| $^{13}C$ -NMR | 181.2          |          |                    | C2              |
|               | 48.0           |          |                    | C5              |
|               | 39.3           |          |                    | CH <sub>3</sub> |
|               | 33.4           |          |                    | C3              |
|               | 20.7           |          |                    | C4              |
| $^{11}B$ -NMR | -0.1a)         | s        |                    |                 |

a)  $h_{1/2} = 24.5$  Hz

Die B-N-Verknüpfung mit den Pyrrolidonresten ist gesichert durch die  $^{13}\text{C}$ -chemische Verschiebung von C2 bei 181.2 ppm. Dieser Wert entspricht einem Carbonylkohlenstoff und steht im Einklang mit den für 1 (177.5 ppm) und 8 (181.4 ppm) gefundenen. Im Falle einer B-O-C=N-Bindung müßte C2 zu höherem Feld verschoben sein (vgl. 2.1.7), z.B.:



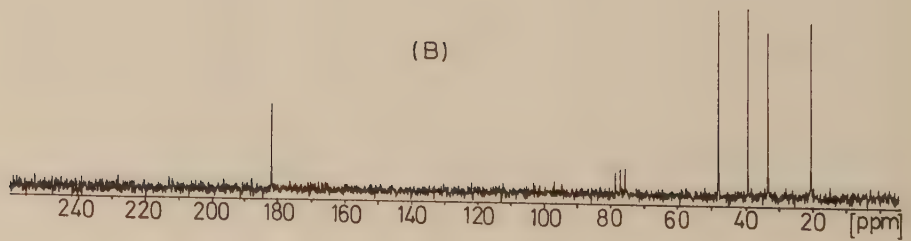
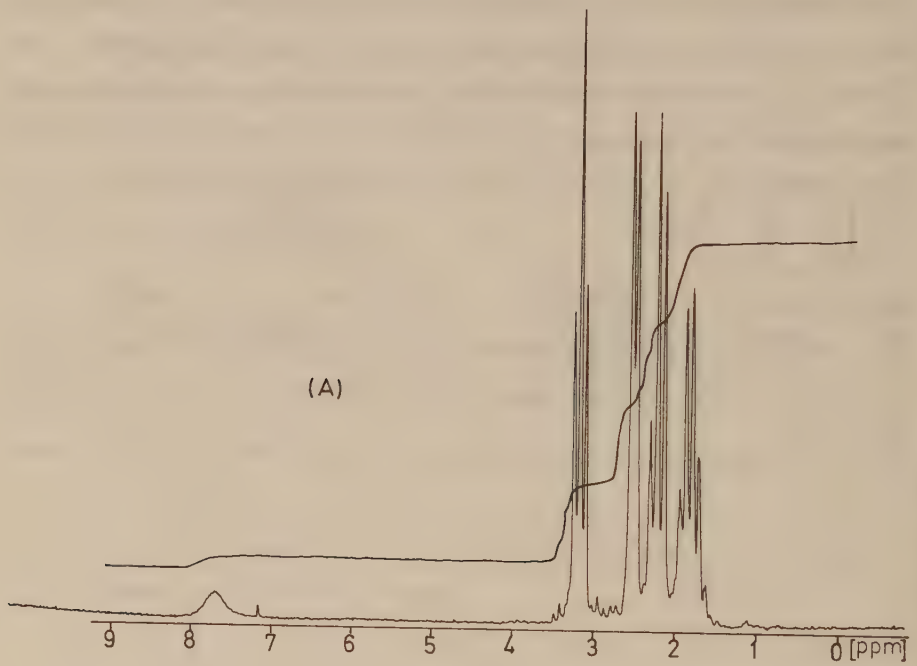
Benzoxazol: C2 = 152.6 ppm



Oxazol: C2 = 150.6 ppm<sup>25)</sup>

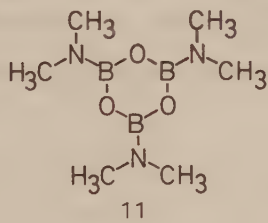
Die C=O-Valenzschwingung erscheint im IR-Spektrum (Abb.2, S.24) bei  $1670\text{ cm}^{-1}$ . und ist damit gegenüber freiem 1 nur um  $17\text{ cm}^{-1}$  verschoben.

Abb.1:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (A) und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (B) von 10



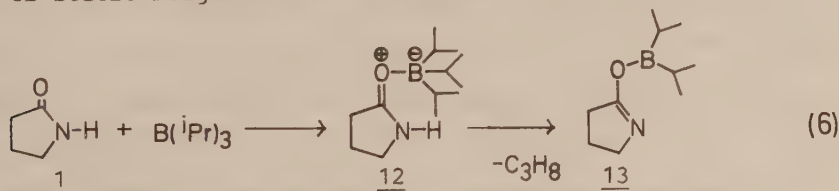
Führt man die Reaktion, ebenfalls im Molverhältnis 1:1, in Methylenchlorid durch, so erhält man nach 8-stündigem Erhitzen unter Rückfluß neben unverbrauchtem  $\text{B}(\text{NMe}_2)_3$  eine nicht zu isolierende Borverbindung mit  $\delta^{11}\text{B} = 0.7$  ppm. Ersatz von Methylenchlorid gegen Xylol und weiteres Erhitzen der Reaktionsmischung führt zum Tris(dimethylamino)boroxin 11, das spektroskopisch und analytisch (Daten s. exp. Teil S.120) eindeutig charakterisiert werden konnte.

Zu große Energiezufuhr durch Erhitzen spaltet das Reaktionsprodukt - in diesem Fall eventuell das 1:1-Addukt aus 1 und  $\text{B}(\text{NMe}_2)_3$  - unter Bildung des sehr stabilen Boroxins 11.



#### 1.2.6. Mit Triisopropylboran

Die Lewis-Acidität von  $\text{B}^i\text{Pr}_3$  ist geringer als die von  $\text{BF}_3$  und  $\text{BCl}_3$ . Es sollte daher untersucht werden, ob bei der Reaktion mit 2-Pyrrolidon 1 eine isolierbare Adduktstufe gebildet wird, oder ob sofort Folgereaktionen eintreten.

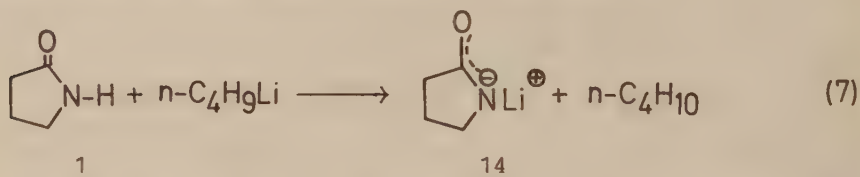


Bei der in Hexan durchgeführten Reaktion konnte vollständiger Umsatz der Ausgangsverbindungen auch durch längeres Kochen unter

Rückfluß (13h) nicht erreicht werden. Das in Hexan relativ schwerlösliche hellgelbe Amidoboran 13 liegt in Lösung in monomerer ( $\delta^{11}\text{B} = 52.1$  ppm, sehr wenig) und dimerer Form ( $\delta^{11}\text{B} = 9.0$  ppm) vor. Eine ausführliche Beschreibung von 13 folgt in 2.1.6.. Die Bildung von 13 erfolgt höchstwahrscheinlich über das Addukt 12 als Zwischenstufe, das aber rasch unter Abspaltung von Propan weiterreagiert zu 13 (s. auch 1.2.10.).

### 1.2.7. Mit n-Butyllithium

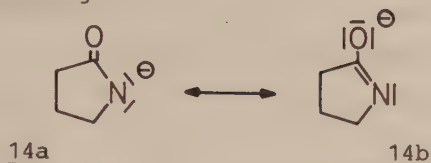
Um auch das Reaktionsverhalten des stärker basischen 2-Pyrrolidonylanions gegenüber Boranen untersuchen zu können (3.1.), wurde dieses als Lithiumsalz nach (7) dargestellt.



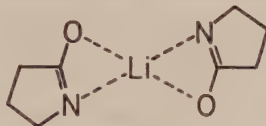
Das Salz 14 fällt schon bei RT als farbloser, äußerst schwerlöslicher Feststoff an. Aufgrund der Schwerlöslichkeit konnten nur wenige, ungenaue spektroskopische Daten erhalten werden (s. exp. Teil S.122), aber die Analysenwerte entsprechen der Bildung von 14.

Im IR-Spektrum liegt die C=O-Bande, verglichen mit 1 ( $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1687 \text{ cm}^{-1}$ ) mit  $\nu = 1622 \text{ cm}^{-1}$  deutlich zu kleineren Wellenzahlen verschoben in Übereinstimmung mit der Formulierung 14. Daneben tritt eine intensive Bande bei  $1583 \text{ cm}^{-1}$  auf, die wir einer -C=N-Schwingung zugeordnen. Im Anion von 14 spielt also die mesomere Grenzform 14b eine größere Rolle, d.h. 14b ist energetisch günstiger und nur ein kleinerer Doppelbindungsanteil fällt

auf die  $-C=O$ -Bindung.



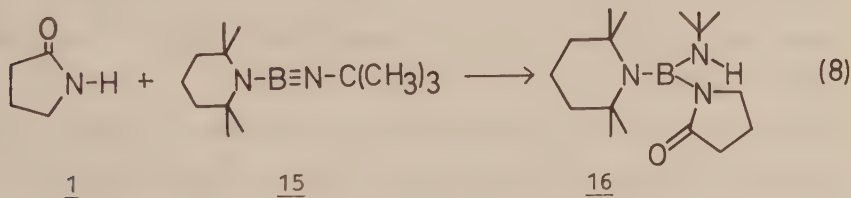
Die schlechte Löslichkeit von 14 deutet auf das Vorliegen von Assoziaten im festen Zustand hin, etwa folgender Art:



Gestützt wird diese Annahme durch die bevorzugte Tetrakoordination des Lithiums<sup>26</sup>).

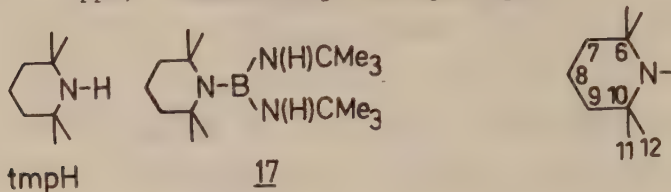
#### 1.2.8. Mit (tert.-Butylimino)(2.2.6.6-tetramethylpiperidino)boran

Um festzustellen, aus welchem Tautomeren heraus 2-Pyrrolidon 1 an BN-Mehrfachbindungen reagiert, wurde die Addition von 1 an das Amino-imino-boran 15 untersucht. Die Umsetzung verläuft in Hexan rasch nach Gleichung (8).



Man erhält das Amidoaminoboran 16 als hellgelbe, viskose Flüssigkeit, deren  $^{13}C$ -NMR-Daten in Tabelle 3 zusammengefaßt sind.

Tabelle 3:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten von 16, tmpH und tmpB(NHCMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(17) (in ppm). Numerierung des tmp-Rings:

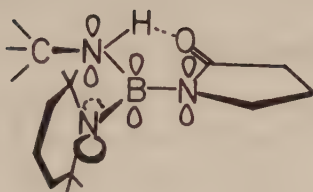


|           | C2    | C3   | C4   | C5   | C6/10 | C7/9 | C8   | C11/12 | CCH <sub>3</sub> | N-C  | LM   |
|-----------|-------|------|------|------|-------|------|------|--------|------------------|------|------|
| tmpH      |       |      |      |      | 49.5  | 38.6 | 18.7 | 32.0   |                  |      | 126) |
| <u>17</u> |       |      |      |      | 51.1  | 40.1 | 19.4 | 33.1   | 32.0             | 47.0 | 126) |
| <u>16</u> | 179.8 | 33.1 | 20.5 | 48.9 | 52.0  | 39.4 | 17.0 | 31.9   | 31.2             | 50.2 | 2    |
| <u>1</u>  | 177.5 | 28.6 | 19.1 | 40.7 |       |      |      |        |                  |      |      |

1: C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>; 2: CDCl<sub>3</sub>

Für tmpB(NHCMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 17, wird wegen der nur geringen Tieffeldverschiebung der tmp-Kohlenstoffe gegenüber tmpH auf eine senkrechte Stellung des tmp-Rings zum B(NHR)<sub>2</sub>-Gerüst und damit auf fehlende  $p_{\pi}$ - $p_{\pi}$  - Wechselwirkung des Piperidinostickstoffs mit dem Boratom geschlossen<sup>27)</sup>. In 16 liegt der gleiche Fall vor, denn der Tieffeldshift der entsprechenden C-Atome beträgt maximal 2.5 ppm.

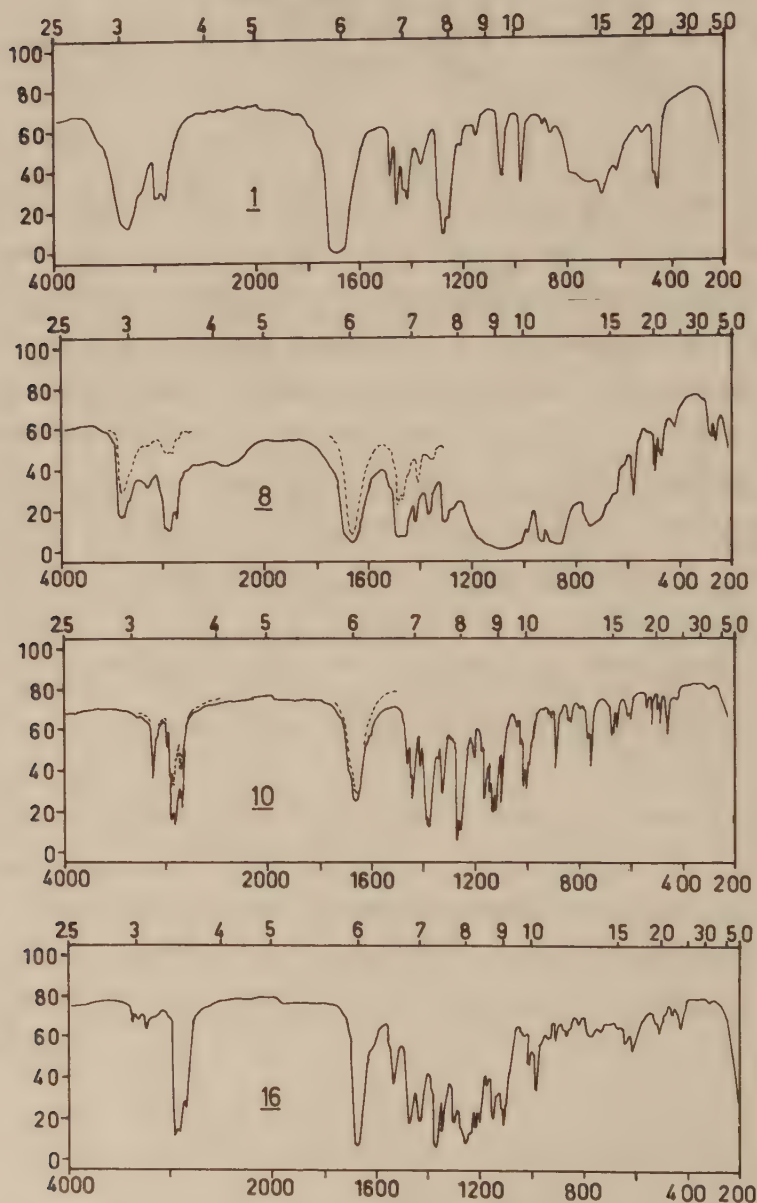
Dagegen sind die C-Atome des Pyrrolidonrings im Vergleich zu 1 stärker entschirmt, C5 um 8.2 ppm, C3 um 4.5 ppm und C4 um 1.4 ppm. Der Pyrrolidonrest kann also trotz des sterischen Anspruchs so im Molekül ausgerichtet werden, daß das freie Elektronenpaar des Stickstoffs mit dem leeren  $p_z$ -Orbital am Bor überlappt.



16

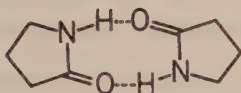
Die im Vergleich mit 17 ( $\delta^{11}\text{B} = 24.5 \text{ ppm}$ ) etwas geringere Abschirmung des Bors in 16 ( $\delta^{11}\text{B} = 26.4 \text{ ppm}$ ) ist erklärbar mit dem stärker elektronenziehenden Pyrrolidonrest, dessen  $^1\text{H}$ -NMR-Signale im Vergleich zu 1 allerdings nahezu unverändert sind. Die Signale des tmp-Rings liegen bezogen auf 17 bei etwas höherem Feld (0.07 ppm), das N-H-Wasserstoffatom dagegen u.U. durch Wechselwirkung mit dem Carbonylsauerstoff bei wesentlich tieferem Feld (3.60 ppm gegenüber 2.20 ppm; Daten s. exp. Teil S.124). Im IR-Spektrum sind drei schwache Banden im NH-Valenzschwingungsbereich zu beobachten (3270, 3358 und  $3410 \text{ cm}^{-1}$ ), eine starke Bande bei  $1688 \text{ cm}^{-1}$  für  $\nu(\text{C}=\text{O})$  und zwei Banden für  $\nu(^{10}\text{BN}/^{11}\text{BN})$  bei  $1487/1447 \text{ cm}^{-1}$  (Abb.2, S.24).

1.2.9. IR-Spektren von 1, 16 (kapillar in Substanz), 8, 10  
(Nujol/Hostaflon), Abb.2

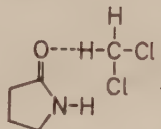
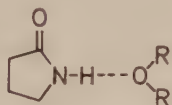


### 1.2.10. Zusammenfassung

Es ist bekannt<sup>28)</sup>, daß 1 zu einem cyclischen Dimeren assoziiert, das in Lösung im Gleichgewicht mit dem Monomeren steht ( $\Delta H^\circ = 6.4 \text{ kcal/mol}$ )<sup>29)</sup>



und daß Lösungsmittel diese Assoziation unterschiedlich beeinflussen<sup>30)</sup>. Mit Ethern (THF,  $\text{OEt}_2$ ) sind ebenso H-Brücken möglich wie mit Methylenchlorid

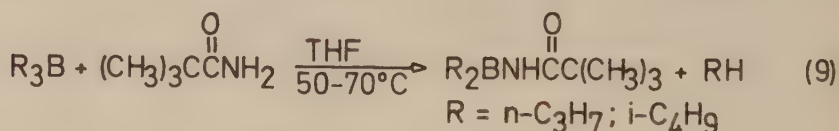


während in Hexan, das für einige Borane als Medium gewählt werden mußte, 1 ungelöst, d.h. hauptsächlich als Dimer vorliegt<sup>30)</sup>. Assoziation und H-Brückenbildung schwächen die Basizität des Amids und damit seine Reaktivität gegenüber den Lewis-Säuren.

Andererseits spielt bei den Reaktionen auch die Lewis-Acidität der Borane, die in der Reihenfolge  $\text{B}(\text{NMe}_2)_3 < \text{B}^i\text{Pr}_3 < \text{BF}_3 < \text{BCl}_3 < \text{BH}_3$  zunimmt, eine Rolle. Schwache Lewis-Acidität und dimer vorliegendes 1 in Hexan sind daher verantwortlich für den langsamen bzw. unvollständigen Reaktionsverlauf der Umsetzungen von 1 mit  $\text{B}(\text{NMe}_2)_3$  (1.2.5.) und  $\text{B}^i\text{Pr}_3$  (1.2.6.).

Diboran in Ether und  $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$  sind hochreaktiv und reagieren von einer sicher im ersten Schritt entstehenden Adduktstufe sofort weiter zu einer Fülle von Produkten. Die Acidität von  $\text{BCl}_3$  ist stark genug, um an beide nucleophilen Zentren von 1 zu addieren. In einem zweiten Reaktionsschritt wird dann ein Chloridion durch

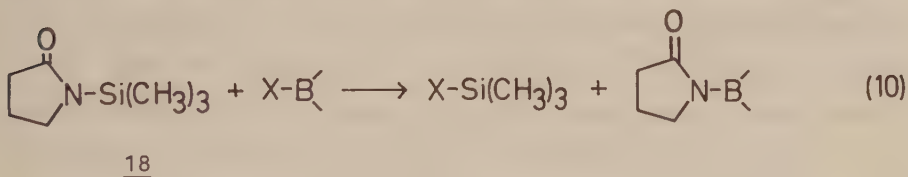
ein weiteres 2-Pyrrolidonmolekül 1 nucleophil substituiert. Nur bei  $\text{BF}_3$ , das in der Aciditäts-scala der gewählten Borane etwa in der Mitte liegt, ließ sich ein definiertes Addukt 8a isolieren. 1:1-Addukte von  $\text{B}^i\text{Pr}_3$  und  $\text{B}(\text{NMe}_2)_3$  an 1 sind erwartungsgemäß nicht faßbar, wohl aber Substitutionsprodukte. In der Literatur<sup>31)</sup> sind einige wenige Beispiele beschrieben, in denen ein Trialkylboran mit einem Säureamid unter Abspaltung des Alkans zu einem monomeren Amidoboran reagierte, wie es auch im Falle von  $\text{B}^i\text{Pr}_3$  beobachtet wurde.



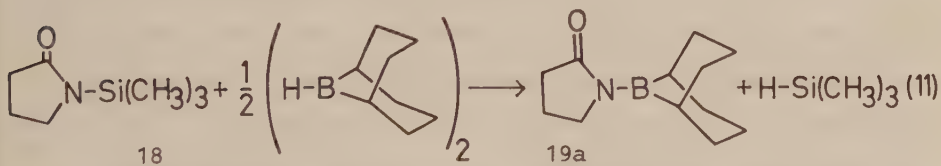
## 2.1. Umsetzungen von 1-Trimethylsilyl-2-pyrrolidon, 18

### 2.1.1. Einleitung

Um zu Substitutionsprodukten des 2-Pyrrolidons zu gelangen, wurde 1-Trimethylsilyl-2-pyrrolidon 18, das wegen der stärkeren Polarisierung der Si-N-Bindung ( $\Delta \text{EN}_{\text{Si-N}} = 1.2$ ;  $\Delta \text{EN}_{\text{H-N}} = 0.9$ ) als 'aktiviertes' Säureamid gelten darf<sup>32)</sup>, eingesetzt. Die Silanzerspaltung dieser Verbindung nach (10) erfolgt bei Anwesenheit geeigneter Reaktionspartner schon bei milden Bedingungen<sup>33)</sup>. Durch die Verwendung reaktiver Borane sollten leichtflüchtige Trimethylsilanderivate entstehen und so das Gleichgewicht der Reaktion (10) nach rechts verschoben werden.



### 2.1.2. Mit 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan

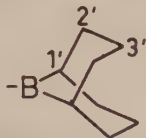


Die Reaktionslösung enthält nach vollständiger Umsetzung von 9-BBN-H ein Isomerengemisch aus 19a und 19b (O-gebunden) mit  $^{11}\text{B}$ -chemischen Verschiebungen von 46.5 ppm und 58.3 ppm im Verhältnis 1.5:1. Der isolierte farblose, durchscheinende Feststoff zeigt dagegen nur ein Signal bei 46.5 ppm. Er enthält also nur 19a (9-BBN-OME:  $\delta^{11}\text{B}(\text{C}_6\text{D}_6) = 56.3 \text{ ppm}^{34)}$ ; 9-BBN-NMe<sub>2</sub>:  $\delta^{11}\text{B}(\text{C}_6\text{D}_6) = 47.0 \text{ ppm}^{35}$ ), das im Laufe einiger Tage in Lösung

wieder isomerisiert. Umkristallisationsversuche scheiterten, da die Substanz einerseits in organischen LM nicht besonders gut löslich ist und sich andererseits beim Erhöhen der Temperatur zersetzt.

Der 9-BBN-Ring erscheint sowohl im  $^1\text{H}$ - als auch im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum etwas zu hohem Feld verschoben, der Pyrrolidonring dagegen im Vergleich mit 2-Pyrrolidon 1 zu tieferem Feld (Daten s. Tabelle 4, S.29). Das bedeutet, daß durch  $p_\pi$ - $p_\pi$ -Rückbindung des freien Elektronenpaares am Stickstoff zum Bor dem Fünfring Elektronendichte entzogen wird. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum sind die H3-Protonen am stärksten beeinflusst mit  $\Delta\delta = 1.05$  ppm. Von den Kohlenstoffatomen erfährt der C5-Kohlenstoff die stärkste Tieffeldverschiebung (6.3 ppm), was zu erwarten ist bei einer Bindung des Boralkylrests an den Stickstoff. C2 und C4 werden um 4.5 bzw. 4.3 ppm verschoben und C3 um 2.5 ppm. 1-Trimethylsilyl-2-pyrrolidon 18, in dem der  $\text{Me}_3\text{Si}$ -Rest ebenfalls über den Stickstoff an den Pyrrolidonring gebunden ist, zeigt im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum im Vergleich zu 1 ein ähnliches Verhalten wie 19a, das durch die geringere Elektronegativität des Siliciums ( $\text{EN}_{\text{Si}} = 1.8$ ,  $\text{EN}_{\text{B}} = 2.0$ ) aber nicht so stark ausgeprägt ist. Vor allem die Wirkung auf C4 ist mit  $\Delta\delta = 1.8$  ppm deutlich geringer. Die C=O-Schwingungsbande im IR-Spektrum von 19a ist nicht sehr intensiv und weist zwei Maxima, bei  $1693\text{ cm}^{-1}$  und  $1667\text{ cm}^{-1}$  auf. Die B-N-Schwingung ( $^{10}\text{BN}/^{11}\text{BN}$ ) wird den Banden bei  $1595/1558\text{ cm}^{-1}$  zugeordnet.

Tabelle 4:  $^1\text{H}$ -,  $^{11}\text{B}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{14}\text{N}$ -NMR-Daten von 1, 18, 19 und 9-BBN-H (in ppm). Numerierung des 9-BBN-Rings:



|                      |                 |  <u>1</u> |  <u>18</u> |  <u>19a</u> | LM | 9-BBN-H             | LM |
|----------------------|-----------------|--------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|----|---------------------|----|
| $^1\text{H}$ -NMR    | H5              | 3.38 t <sup>a)</sup>                                                                       | 3.01 t <sup>c)</sup>                                                                        | 3.62 t <sup>e)</sup>                                                                         | 1  |                     | 2  |
|                      | H3              | 2.35-1.96 m                                                                                | 2.06-1.49 m                                                                                 | 3.26 m                                                                                       |    | 1.85-1.45 m         |    |
|                      | H4              |                                                                                            |                                                                                             | 2.47 m                                                                                       |    |                     |    |
|                      | CH <sub>3</sub> |                                                                                            |                                                                                             |                                                                                              |    |                     |    |
|                      | H2'             |                                                                                            | -0.09 s                                                                                     |                                                                                              |    |                     |    |
|                      | H1'             |                                                                                            |                                                                                             | 1.73 m                                                                                       |    |                     |    |
|                      | H3'             |                                                                                            |                                                                                             | 1.26 m                                                                                       |    |                     |    |
|                      | NH              | 7.92 s                                                                                     |                                                                                             |                                                                                              |    |                     |    |
| $^{13}\text{C}$ -NMR | C2              | 177.5                                                                                      | 182.2                                                                                       | 182.0                                                                                        | 1  |                     | 2  |
|                      | C5              | 40.7                                                                                       | 45.6                                                                                        | 47.0                                                                                         |    |                     |    |
|                      | C3              | 28.6                                                                                       | 31.8                                                                                        | 26.1                                                                                         |    |                     |    |
|                      | C4              | 19.1                                                                                       | 20.9                                                                                        | 23.4                                                                                         |    |                     |    |
|                      | CH <sub>3</sub> |                                                                                            | - 2.0                                                                                       |                                                                                              |    |                     |    |
|                      | C2'             |                                                                                            |                                                                                             | 32.9                                                                                         |    | 33.6 <sup>36)</sup> |    |
|                      | C3'             |                                                                                            |                                                                                             | 23.6                                                                                         |    | 24.6 <sup>36)</sup> |    |
|                      | C1'             |                                                                                            |                                                                                             | 20.2                                                                                         |    | 21.5 <sup>36)</sup> |    |
| $^{11}\text{B}$ -NMR |                 |                                                                                            |                                                                                             | 46.5 <sup>f)</sup>                                                                           | 1  | 27.9 <sup>g)</sup>  | 2  |
| $^{14}\text{N}$ -NMR |                 | -264 <sup>b)</sup>                                                                         | -258 <sup>d)</sup>                                                                          |                                                                                              | 1  |                     | 2  |

a)  $^3J(^1\text{H}^1\text{H}) = 6.5 \text{ Hz}$ ; b)  $h_{1/2} = 1215 \text{ Hz}$ ; c)  $^3J(^1\text{H}^1\text{H}) = 6.6 \text{ Hz}$ ;

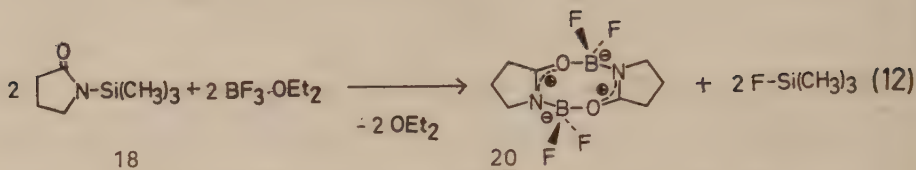
d)  $h_{1/2} = 586 \text{ Hz}$ ; e)  $^3J(^1\text{H}^1\text{H}) = 6.8 \text{ Hz}$ ; f)  $h_{1/2} = 169 \text{ Hz}$ ;

g)  $h_{1/2} = 123 \text{ Hz}$

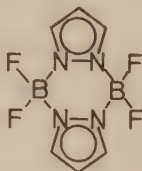
1 =  $\text{CDCl}_3$ ; 2 =  $\text{C}_6\text{D}_6$

### 2.1.3. Mit Bortrihalogeniden

#### 2.1.3.1. Mit Bortrifluorid - Ether

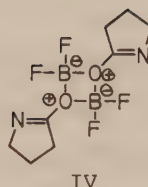
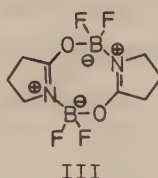
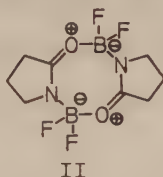
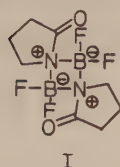


Um ein vollständiges Abreagieren von  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  zu erreichen, wurde die etherische Lösung für 7.5 h unter Rückfluß gekocht. Der isolierte farblose Feststoff enthielt ein Produktgemisch, das weder durch Kristallisation noch durch Sublimation aufgetrennt werden konnte. Die analytischen Daten sprechen allerdings dafür, daß nur Verbindungen der Zusammensetzung  $(\text{C}_4\text{H}_6\text{BF}_2\text{NO})_n$  vorliegen, d.h. unterschiedlich gebaute Dimere oder eventuell Trimere. Die monomere Verbindung kann ausgeschlossen werden, da sich kein entsprechendes Signal im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum findet. Die beiden gefundenen Verschiebungen liegen bei -0.5 und -1.3 ppm, d.h. im Bereich für vierfachkoordiniertes Bor. Für 20 beobachtet man im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum ein Triplet bei -0.5 ppm, mit  $^1J(^{19}\text{F}^{11}\text{B}) = 27 \text{ Hz}$ . Diese Werte sind vergleichbar mit denen, die für das 1.1.4.4-Tetrafluorpyrazabol gefunden wurden:  $\delta^{11}\text{B} = -0.1 \text{ ppm}$ ,  $^1J(^{19}\text{F}^{11}\text{B}) = 22 \text{ Hz}^{37)}$ .

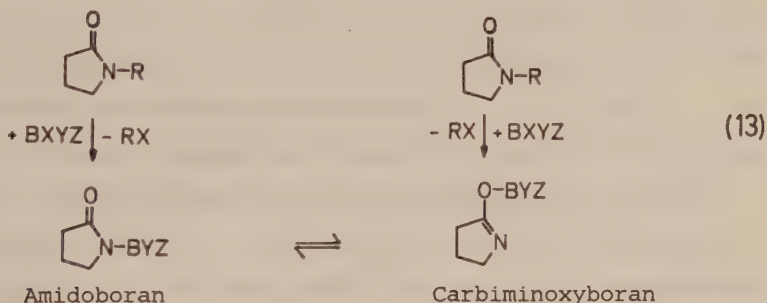


1.1.4.4-Tetrafluorpyrazabol

Möglichkeiten für Dimere sind:



Das Dimere I entsteht aus dem monomeren Amidoboran, während IV aus dem tautomeren Carbiminoxyboran gebildet wird. IV ist besonders dann interessant, wenn das B-Atom große Reste trägt, die in dieser Form den Lactamresten besser ausweichen können. Die Formen II und III, die Mesomere darstellen, können sowohl aus dem Amidoboran als auch aus dem Carbiminoxyboran abgeleitet werden und sind aus sterischen Gründen wahrscheinlicher als I<sup>20</sup>).

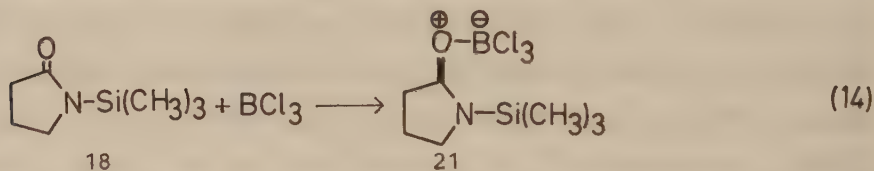


Für eine assoziierte Struktur mit C-O-B-Bindung spricht das IR-Spektrum (s. Abb. 3, S. 45) mit einer Verschiebung der C=O-Valenzschwingung zu niedriger Wellenzahl ( $\nu(\text{C=O}) = 1625 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu(\text{C=O}) = 1680 \text{ cm}^{-1}$  in 18), entsprechend einer starken Schwächung der C=O-Bindung. Im 70eV-Massenspektrum ist der Molekülpeak ( $m/e = 266$ ) als sehr schwaches Signal zu sehen und etwas intensiver ein Peak für M-F ( $m/e = 247$ ). Die chemischen Verschiebungen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum sind durch den stärker elektronenziehenden Substituenten erwartungsgemäß gegenüber 18 zu

tieferem Feld verschoben. Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (die Hauptsignale wurden 20 zugeordnet) zeigt keine signifikanten Veränderungen verglichen mit 18. Alle Daten sind in Tabelle 5 auf S.34 zusammengefaßt.

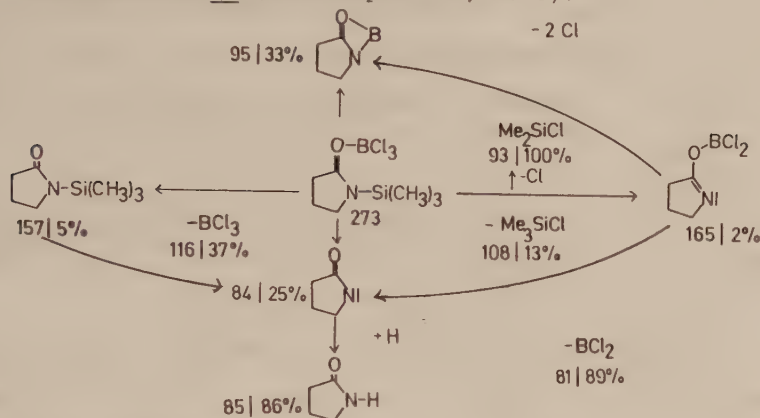
### 2.1.3.2. Mit Bortrichlorid

Die Umsetzung von 18 mit  $\text{BCl}_3$  in Hexan bei RT führt zu einem festen, farblosen Addukt 21 nach Gleichung (14).



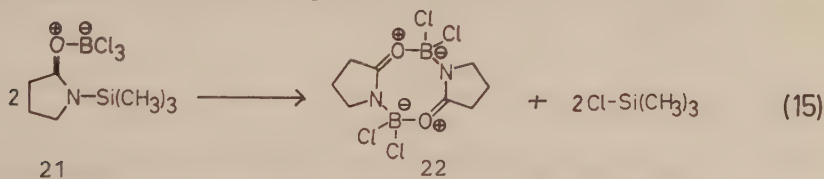
Für ein Addukt als Primärprodukt sprechen neben den Analysenwerten (s. exp. Teil) im IR-Spektrum die Lage der C=O-Schwingung bei  $1650\text{ cm}^{-1}$ , die im Falle der Dimeren bei kleineren Wellenzahlen erscheint. Dieser Wert steht in Übereinstimmung mit dem des  $\text{BF}_3$ -Addukts an 2-Pyrrolidon 1, 8a (1.2.3.). Die BCl-Streckschwingungen liegen bei  $852,746$  und  $690\text{ cm}^{-1}$  <sup>22c)</sup> (Abb.3, S.45). Ein Molekülpeak  $m/e = 273$  von 21 tritt im 70 eV-Massenspektrum nicht auf, aber eine große Zahl von verschiedenen Zerfallsprodukten. U.a. wird aus 21  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  abgespalten (intensivster Peak  $m/e = 93$ ;  $\text{Me}_2\text{SiCl}$ ) und das Monomere zu 22 gebildet ( $m/e = 165$ ).

Zerfallsschema von 21 (70 eV-Spektrum, 60°C):



Auch bei diesem Versuch wurde keine Methode gefunden, den angefallenen Niederschlag zu reinigen. Gelöst in CDCl<sub>3</sub>, zeigt eine frische Probe der Substanz im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum zwei Signale, bei 7.3 (21) und 4.5 ppm (22) im Verhältnis 5:1. 24 h später betrug das Verhältnis 2:3.

In einem geeigneten Medium, z.B. einem chlorierten Kohlenwasserstoff, spaltet 21 sofort Me<sub>3</sub>SiCl ab dimerisiert zu 22.



Aus diesem Grunde sind die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren, die in CDCl<sub>3</sub> aufgenommen wurden, schwer auswertbar bzw. es kann keine genaue Zuordnung der einzelnen Signale zu 21 oder 22 getroffen werden (Daten s. Tabelle 5, S.34). Aber sowohl in den <sup>1</sup>H-NMR- als auch in den <sup>13</sup>C-NMR-Spektren findet man Signale, die wegen ihrer Übereinstimmung mit Literaturdaten nur Me<sub>3</sub>SiCl entsprechen können: δ<sup>1</sup>H(CDCl<sub>3</sub>) = 0.41 ppm, s, 2J(<sup>29</sup>Si<sup>1</sup>H) = 6.8 Hz (Lit.:

$\delta^1\text{H}(\text{CCl}_4) = 0.40 \text{ ppm, s, } 2J(^{29}\text{Si}^1\text{H}) = 7.0 \text{ Hz}^{38})$ ;  $\delta^{13}\text{C}(\text{CDCl}_3) = 3.2 \text{ ppm (Lit.: } \delta^{13}\text{C} = 3.4 \text{ ppm}^{39})$ .

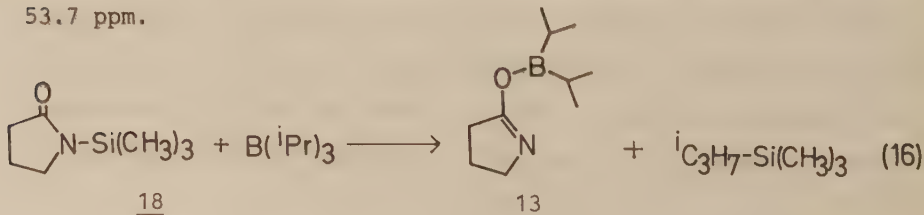
Tabelle 5:  $^1\text{H}$ -,  $^{11}\text{B}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten von 20, 21 und 22 (in ppm).

|                      |    | <u>20</u>          | <u>21</u>                   | <u>22</u>         | LM              |
|----------------------|----|--------------------|-----------------------------|-------------------|-----------------|
| $^1\text{H}$ -NMR    | H5 | 3.57 (m)           | 3.87 (m) <sup>b)</sup>      |                   | $\text{CDCl}_3$ |
|                      | H3 | 2.78 (m)           | 2.80 (m) <sup>b)</sup>      |                   |                 |
|                      | H4 | 2.18 (m)           | 2.19 (m) <sup>b)</sup>      |                   |                 |
| $^{13}\text{C}$ -NMR | C2 | 180.3 breit        | 180.0 + 175.1 <sup>b)</sup> |                   | $\text{CDCl}_3$ |
|                      | C5 | 49.1 breit         | 50.2 + 47.1 <sup>b)</sup>   |                   |                 |
|                      | C3 | 31.4 breit         | 32.3 + 31.4 <sup>b)</sup>   |                   |                 |
|                      | C4 | 19.2 breit         | 22.9 + 18.2 <sup>b)</sup>   |                   |                 |
| $^{11}\text{B}$ -NMR |    | -0.5 <sup>a)</sup> | 7.3 <sup>c)</sup>           | 4.5 <sup>d)</sup> | $\text{CDCl}_3$ |
|                      |    | -1.3               |                             |                   |                 |

a)  $^1J(^{19}\text{F}^{11}\text{B}) = 27 \text{ Hz}$ ; b) Gemisch in Lösung, genaue Zuordnung nicht möglich; c)  $h_{1/2} = 31 \text{ Hz}$ ; d)  $h_{1/2} = 43 \text{ Hz}$

#### 2.1.4. Mit Triisopropylboran

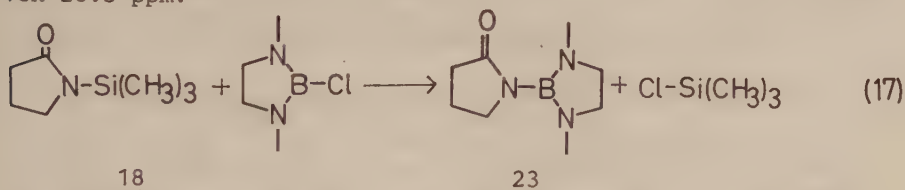
Auch in siedendem Hexan (69°C, 7h) konnten die Ausgangsverbindungen nicht zur Reaktion gebracht werden. Lediglich zu 4% entsteht 13 (Charakterisierung in 2.1.6.), das  $^{11}\text{B}$ -NMR-spektroskopisch in der Reaktionslösung nachgewiesen wird mit  $\delta^{11}\text{B} = 53.7 \text{ ppm}$ .



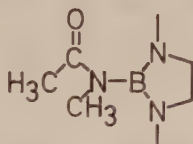
## 2.1.5. Mit Aminoborhalogeniden

### 2.1.5.1. Mit 2-Chlor-1.3-dimethyl-1.3.2-diazaborolidin

Mit 2-Chlor-1.3-dimethyl-1.3.2-diazaborolidin setzt sich 18 nach Gleichung (17) vollständig zu 23 um. 23 ist ein farbloser, destillierbarer Feststoff mit einer  $^{11}\text{B}$ -chemischen Verschiebung von 26.3 ppm.



Ein Vergleich mit dem von A. Meller und W. Maringgele<sup>40)</sup> auf dem gleichen Weg dargestellten N-(1.3-Dimethyl-1.3.2-diazaborolidin-2-yl)-N-methylacetamid 24



mit  $\delta^{11}\text{B} = 27.3$  ppm zeigt, daß es sich auch bei 23 um ein Amidoaminoboran handelt. Bei Vorliegen der Carbiminoxyform müßte der  $\delta^{11}\text{B}$ -Wert bei 24 bis 25 ppm liegen<sup>41)</sup>. Dieser Befund wird unterstützt durch die beobachtete Carbonylschwingung  $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1695 \text{ cm}^{-1}$  im IR-Spektrum (s. Abb. 3, S. 45), die im Vergleich zu 18 zu etwas höheren Wellenzahlen verschoben ist. Bei einer O-gebundenen Spezies müßte diese Schwingung bei tieferen Wellenzahlen erscheinen. Die B-N-Valenzschwingungen treten bei 1505 bis  $1444 \text{ cm}^{-1}$  auf. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum ist kaum eine Veränderung in den Signallagen der Fünfringkohlenstoffe zu erkennen. Die Protonen des 2-Pyrrolidonrings sind gegenüber 18 durch-

schnittlich um 0.3 ppm zu tiefem Feld verschoben, während die Protonen des Diazaborolidinrings eine geringe Hochfeldverschiebung erfahren. Dem Lactamring wird somit induktiv mehr und dem Diazaborolidinring weniger Elektronendichte entzogen. Tabelle 6 enthält alle NMR-spektroskopischen Daten.

Tabelle 6:  $^1\text{H}$ -,  $^{11}\text{B}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{14}\text{N}$ -NMR-spektroskopische Daten von 23, 24<sup>40)</sup> und 2-Chlor-1.3-dimethyl-1.3.2-diazaborolidin (in ppm).

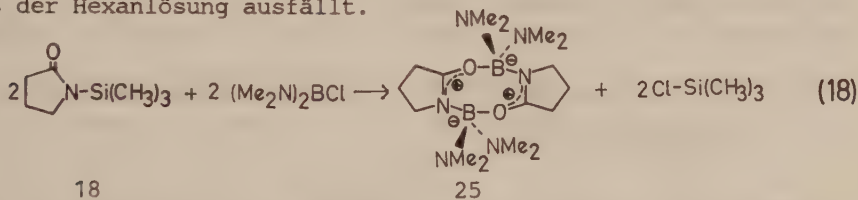
|                      |                |  <u>23</u> |  | LM              |  <u>24</u> | LM                       |
|----------------------|----------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------|
| $^1\text{H}$ -NMR    | H5             | 3.34 (t) <sup>a)</sup>                                                                      |                                                                                   | $\text{CDCl}_3$ |                                                                                             | $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ |
|                      | H3             | 2.35 - 1.86 (m)                                                                             |                                                                                   |                 |                                                                                             |                          |
|                      | H4             |                                                                                             |                                                                                   |                 |                                                                                             |                          |
|                      | $\text{CH}_2$  | 3.05 (s)                                                                                    | 3.16 (s)                                                                          |                 | 3.23 (s)                                                                                    |                          |
|                      | $\text{CH}_3$  | 2.42 (s)                                                                                    | 2.59 (s)                                                                          |                 | 2.55 (s)                                                                                    |                          |
|                      | $\text{CCH}_3$ |                                                                                             |                                                                                   |                 | 1.85 (s)                                                                                    |                          |
|                      | $\text{NCH}_3$ |                                                                                             |                                                                                   |                 | 2.75 (s)                                                                                    |                          |
| $^{13}\text{C}$ -NMR | C2             | 180.1                                                                                       |                                                                                   | $\text{CDCl}_3$ |                                                                                             |                          |
|                      | C5             | 46.5                                                                                        |                                                                                   |                 |                                                                                             |                          |
|                      | C3             | 31.9                                                                                        |                                                                                   |                 |                                                                                             |                          |
|                      | C4             | 21.6                                                                                        |                                                                                   |                 |                                                                                             |                          |
|                      | $\text{CH}_2$  | 50.4                                                                                        | 50.2 <sup>e)</sup>                                                                |                 |                                                                                             |                          |
|                      | $\text{CH}_3$  | 33.4                                                                                        | 32.9 <sup>e)</sup>                                                                |                 |                                                                                             |                          |
| $^{11}\text{B}$ -NMR |                | 26.5 <sup>b)</sup>                                                                          | 27.8 <sup>d)</sup>                                                                | $\text{CDCl}_3$ | 27.3                                                                                        | $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ |
| $^{14}\text{N}$ -NMR |                | -261 <sup>c)</sup>                                                                          | -321 <sup>e)</sup>                                                                |                 |                                                                                             |                          |

a)  $^3\text{J}(^1\text{H}^1\text{H}) = 6.7 \text{ Hz}$ ; b)  $h_{1/2} = 155 \text{ Hz}$ ; c)  $h_{1/2} = 407 \text{ Hz}$ ;

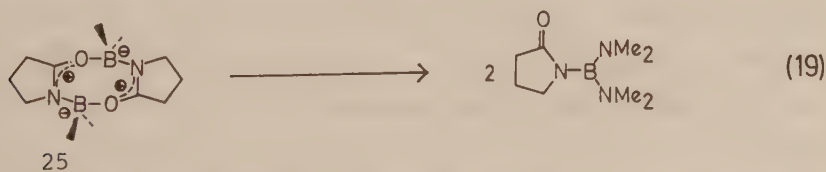
d)  $h_{1/2} = 48 \text{ Hz}$ ; e) in Toluol<sup>42)</sup>

### 2.1.5.2. Mit Bis(dimethylamino)borchlorid und Diethylaminobordichlorid

Bis(dimethylamino)borchlorid und Diethylaminobordichlorid liefern im Gegensatz zu Diazaborolidinchlorid (2.1.5.1.) bei der Umsetzung mit 18 Produktgemische, die nicht trennbar waren. In beiden Fällen bildet sich sofort ein farbloser Niederschlag, der aus der Hexanlösung ausfällt.



Der Niederschlag, der mit  $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCl}$  in Reaktion (18) entsteht, zeigt gelöst in  $\text{CDCl}_3$  im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum vier Signale, die alle im Bereich des vierfach koordinierten Bors liegen: 4.7, 2.3, 1.7 und 0.8 ppm. Die Hauptmenge entfällt auf die beiden mittleren Signale. Nach 2 d sind Lage und Intensität dieser Peaks unverändert, es tritt aber ein weiterer in sehr geringer Intensität (ca. 5% B) bei 25.7 ppm auf. Man erhält somit dimeres 25, das sich in Lösung allmählich mit dem monomeren Amidoaminoboran ins Gleichgewicht setzt.



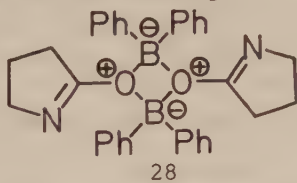
Die  $^1\text{H}$ -chemischen Verschiebungen der Methylgruppen liegen bei 2.50 und 2.47 ppm im Verhältnis 1:1.

Das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum der Reaktionsprodukte aus der Umsetzung von



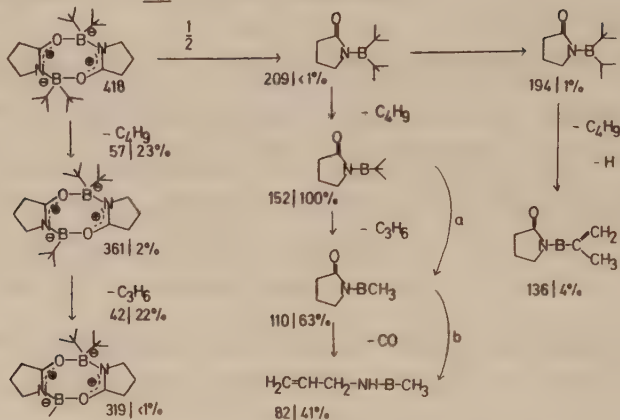
des Dimeren mit  $\delta^{11}\text{B} = 8.4$  ppm und 15% Zersetzungsprodukt mit  $\delta^{11}\text{B} = 30.2$  ppm.

Das mit  $\text{Ph}_2\text{BBr}$  erhaltene Rohprodukt 27 enthält zwei unterschiedliche dimere Spezies mit  $^{11}\text{B}$ -chemischen Verschiebungen bei 4.7 und 0.3 ppm. Um ein  $\text{Ph}_2\text{BBr}$ -Addukt kann es sich nicht handeln, da im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum keine  $\text{SiCH}_3$ -Protonen erscheinen. 27 ordnen wir das Signal bei 0.3 ppm zu, für das Signal bei 4.7 ppm schlagen wir Struktur 28 vor. Dieses Dimere ist im Vergleich mit 27 zwar ungünstig durch den gespannten Vierring, aber die räumliche Anordnung der 5- und 6-Ringe wird begünstigt durch die freie Drehbarkeit um die C-O-Bindung.



13 und 26 liegen jeweils in einer einzigen Form vor ( $\delta^{11}\text{B} = 9.1$  ppm (13) und 10.6 ppm (26)), die die sterisch günstigere Achtringkonfiguration besitzen dürfte. Im Massenspektrum beobachtet man in beiden Fällen CO-Abspaltung aus dem monomeren Amidoboran, das nur bei der Spaltung des Achtrings gebildet werden kann.

Zerfallsschema von 26 (70 eV-Spektrum):



a) gesichert durch einen metastabilen Peak bei 79.6

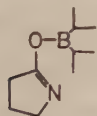
b) gesichert durch einen metastabilen Peak bei 61.1

Ein Molekülpeak für das Dimere wird bei keiner der drei Verbindungen 13, 26 und 27 beobachtet.

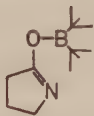
Die Schwächung der C=O-Doppelbindung führt bei allen drei Dimeren im IR-Spektrum (Abb.3, S.46) zu kleineren C=O-Frequenzen: 13:  $\nu(\text{C=O}) = 1610 \text{ cm}^{-1}$  mit einer Schulter bei  $1652 \text{ cm}^{-1}$ ; 26:  $\nu(\text{C=O}) = 1615 \text{ cm}^{-1}$  mit einer Schulter bei  $1665 \text{ cm}^{-1}$ ; 27:  $\nu(\text{C=O}) = 1600 \text{ cm}^{-1}$  (überdeckt durch die starke C=C-Valenzschwingung der Aromaten) mit einer Schulter bei  $1655 \text{ cm}^{-1}$ .

Obwohl 13 und 26 in Lösung neben den Monomeren vorliegen, sind in den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren keine zwei verschiedenen Signalgruppen zu erkennen. Die Aufspaltung der Methylprotonen in 26 und die Verbreiterung des Methylsignals in 13 spricht für nichtäquivalente Methylgruppen. Verglichen mit 18 (Daten s. S. 29) sind in den Protonen-NMR-Spektren von 26 und 27 wegen der stärker elektronenziehenden Substituenten alle  $\delta$ -Werte zu tieferem Feld verschoben. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum dagegen erscheinen nur

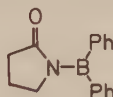
C3 (um ca. 3 ppm) und C5 (um ca. 6 ppm) durch den C2N-Doppelbindungsanteil im Dimeren bei tieferem Feld, während C2 eine leichte Hochfeldverschiebung erfährt. Beim monomeren 27 sind die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Werte kaum verändert, aber alle  $^1\text{H}$ -NMR-Werte sind erheblich stärker als bei 13 und 26 tieffeldverschoben. Hier wirkt sich zusätzlich zum Elektronenzug des Substituenten die Anisotropie der Phenylreste auf die Entschirmung der Protonen des Pyrrolidonrings aus. Die monomeren Spezies von 13 und 26 liegen in der O-gebundenen Carbiminoxyform vor. Dieses Ergebnis resultiert, wenn man ihre  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signallagen mit denen literaturbekannter Verbindungen vergleicht. Bei einem derartigen Vergleich müßte auch monomeres 27 O-gebunden sein, aber die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Verschiebung von C2 mit  $\delta = 180.1$  ppm spricht eindeutig für eine Carbonylgruppe und damit für ein N-gebundenes Monomeres (Daten s. Tabelle 8, S.44).



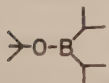
$\delta^{11}\text{B} = 52.4$



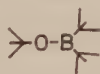
$\delta^{11}\text{B} = 50.0$



$\delta^{11}\text{B} = 45.3$



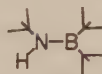
$\delta^{11}\text{B} = 52.0^{(43)}$



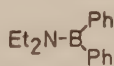
$\delta^{11}\text{B} = 49.9^{(43)}$



$\delta^{11}\text{B} = 45.1^{(44)}$



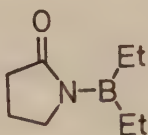
$\delta^{11}\text{B} = 45.9^{(43)}$



$\delta^{11}\text{B} = 42.7^{(45)}$

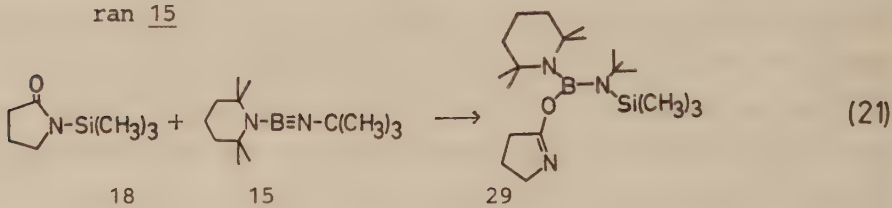
Auch das Monomere des entsprechenden Methylderivats, das allerdings nicht isoliert und weiter charakterisiert werden konnte, erscheint im Bereich einer  $\text{C}_2\text{BO}$ -Gruppierung mit  $\delta^{11}\text{B} = 53.7$  ppm. Eine 1965 von L.H.Toporcer<sup>(46)</sup> veröffentlichte Ethylverbindung -

dargestellt aus  $\text{Et}_3\text{B}$  und 2-Pyrrolidon 1 - mit  $\delta^{11}\text{B} = 46.5 \text{ ppm}$  muß dagegen ein Amidoboran sein und ohne die postulierte  $\text{N}\cdots\text{B}\cdots\text{O}$ -Wechselwirkung vorliegen (s.auch 1.2.6.).

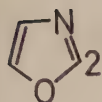


$$\delta^{11}\text{B} = 46.5 \text{ ppm}$$

2.1.7. Mit (tert.-Butylimino)(2.2.6.6-tetramethylpiperidino)boran 15

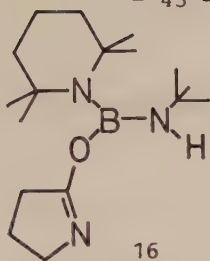


Das 1-Trimethylsilyl-2-pyrrolidon 18 wird wie 1 (1.2.8.) bei RT in Hexan quantitativ an 15 addiert. Das Reaktionsprodukt fällt als farblose Flüssigkeit an, die im Laufe einiger Tage fluoreszierend hellgrün wird. Mit chlorierten Kohlenwasserstoffen reagiert 29 sehr heftig unter Zersetzung. Anders als in 16 (1.2.8.) ist im Carbiminoxyaminoboran 29 der 2-Pyrrolidonrest über den Sauerstoff mit dem Boratom verknüpft. Der Raumanpruch der Trimethylsilylgruppe ist offensichtlich so groß, daß der Fünfring über eine zusätzliche Bindung ausweicht. Belegbar ist die B-O-Verknüpfung mit der chemischen Verschiebung von C2, die jetzt bei 161.5 ppm liegt. Dieser Wert passt eher zu einer -O-C=N-Gruppierung als zu einem Carbonylkohlenstoff (s.1.2.5.; S.17).

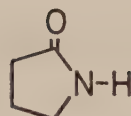


Oxazol

C2: 150.6 ppm<sup>25)</sup>



C2: 179.8 ppm



1

C2: 177.5 ppm

Die  $^{11}\text{B}$ -chemische Verschiebung von 29 bei 24.7 ppm (26.4 ppm in 16) spricht ebenfalls für eine Verbindung mit der Gruppierung  $\text{N}_2\text{BO}$  mit Sauerstoff als dem besseren  $\pi$ -Elektronen-Donator. Drittens enthält das IR-Spektrum (Abb.3, S.46) nur noch eine schwache Bande bei  $1645\text{ cm}^{-1}$  für die  $\text{C}=\text{N}$ -Schwingung.

Wie in 1.2.8. ist auch hier keine Entschirmung der tmp-Kohlenstoffe im Vergleich zu tmpH zu beobachten. C7,8,9,11 und 12 sind sogar leicht zu höherem Feld verschoben. Also sollte auch in 29 der tmp-Ring senkrecht zur  $\text{B}(\text{N})(\text{O})$ -Einheit stehen. Die Beeinflussung der C-Atome des Fünfrings ist, verglichen mit 1, ähnlich wie in 16: C5 wird um 5.4 ppm, C4 um 4.9 ppm und C3 um 0.5 ppm zu tieferem Feld verschoben, nur wird jetzt C4 stärker betroffen als C3 (Daten s. Tabelle 8, S.44). Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum sind die Protonen des Pyrrolidonrestes ebenfalls zu tieferem Feld verschoben (max. um 0.25 ppm).

Tabelle 7:  $^1\text{H}$ -NMR-Daten von 1 und 29 in  $\text{C}_6\text{D}_6$  (in ppm).

|           | H5                   | H3                   | H4 H7/8/9     | $\text{NCCH}_3$ | H11/12 | $\text{SiCH}_3$ | NH     |
|-----------|----------------------|----------------------|---------------|-----------------|--------|-----------------|--------|
| <u>29</u> | 3.04 t <sup>a)</sup> | 2.01 t <sup>b)</sup> | 1.71 - 1.49 m | 1.41 s          | 1.27 s | 0.25 s          |        |
| <u>1</u>  | 2.79 t <sup>c)</sup> | 1.93 m               | 1.35 m        |                 |        |                 | 8.41 s |

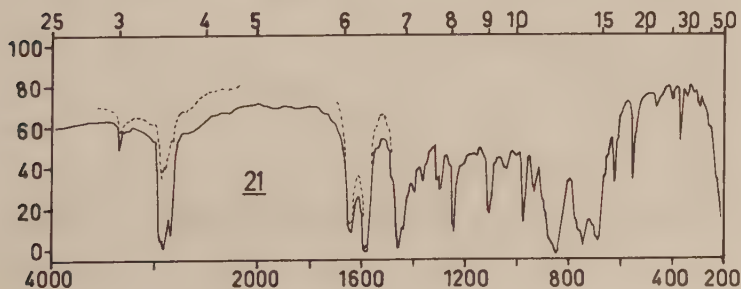
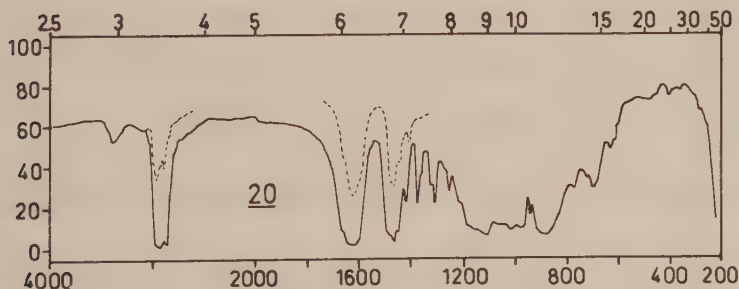
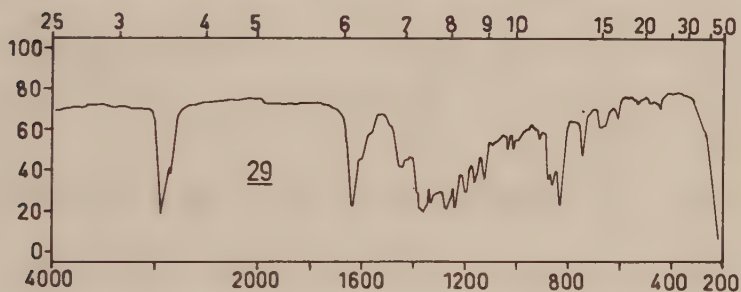
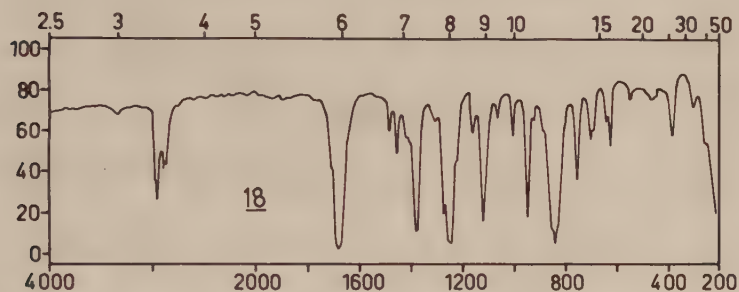
a)  $^3\text{J}(\text{H}^1\text{H}) = 6.5\text{ Hz}$ ; b)  $^3\text{J}(\text{H}^1\text{H}) = 7.3\text{ Hz}$ ; c)  $^3\text{J}(\text{H}^1\text{H}) = 6.7\text{ Hz}$ ;

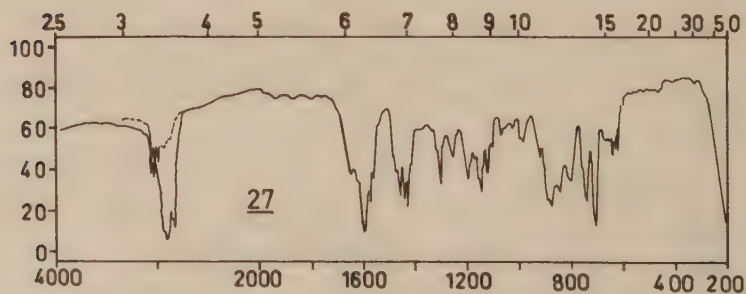
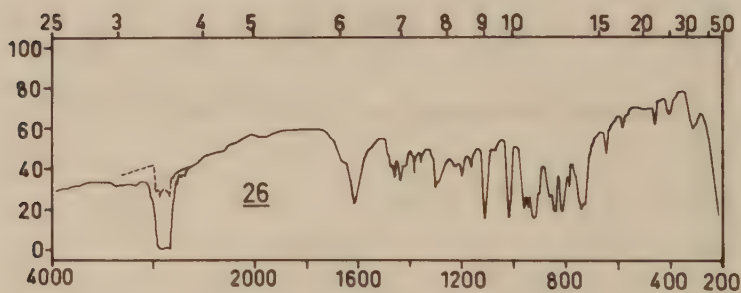
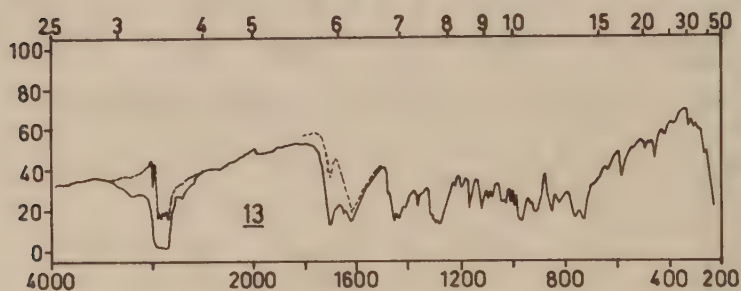
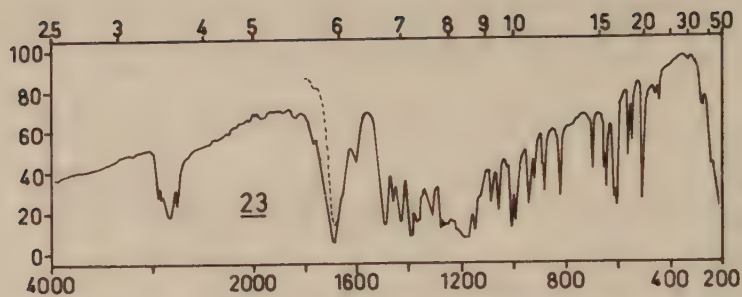
Tabelle 8:  $^1\text{H}$ -,  $^{11}\text{B}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten von 13, 26, 27 und 29 (in ppm).

|                      |  |  |  |                         |                                                                 |                                     |                                                                                                      |                                     |                                                                                                                                                                                        |                                     |
|----------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-------------------------|-----------------------------------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------|
| $^1\text{H}$ -NMR    | H5<br>H3<br>H4<br>CH<br>CH <sub>3</sub><br>Ph                                       | 26<br>3.28 (t,a)<br>2.20 - 1.90 (m)<br>1.22 + 1.11 (s)                              | 27<br>3.52 (t,c)<br>2.48 (m)<br>2.16 (m)<br>7.85 - 6.76 (m)                       | LM<br>CDCl <sub>3</sub> | 13<br>3.11 (t,e)<br>2.12 (t,f)<br>1.46 - 1.20 (m)<br>1.01 breit | LM<br>C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> | H5<br>H3<br>H4<br>H7,8,9<br>NCH <sub>3</sub><br>H11/12<br>SiCH <sub>3</sub>                          | LM<br>C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> | 29<br>3.04 (t,h)<br>2.01 (t,i)<br>1.71 - 1.49 (m)<br>1.41 (s)<br>1.27 (s)<br>0.25 (s)<br>161.5<br>46.0<br>29.1<br>24.0<br>52.8<br>52.3<br>37.6<br>31.8<br>31.4<br>16.0<br>1.8<br>24.7k | LM<br>C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> |
| $^{13}\text{C}$ -NMR | C2<br>C5<br>C3<br>C4<br>tC<br>CH <sub>3</sub><br>C-O<br>C-m<br>C-p                  | 178.9<br>52.3<br>34.7<br>20.9<br>30.4<br>31.3                                       | 180.1<br>43.7<br>30.3<br>20.2                                                     | LM<br>CDCl <sub>3</sub> | 181.9<br>51.3<br>34.9<br>20.1<br>18.7<br>19.8                   | LM<br>C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> | C2<br>C5<br>C3<br>C4<br>C6/10<br>NC<br>C7/9<br>CCH <sub>3</sub><br>C11/12<br>C8<br>SiCH <sub>3</sub> | LM<br>C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> | CDCl <sub>3</sub>                                                                                                                                                                      | CDCl <sub>3</sub>                   |
| $^{11}\text{B}$ -NMR |                                                                                     | 50.0 + 10.6 <sup>b)</sup>                                                           | 45.3 <sup>d)</sup> ; 4.7 + 0.3                                                    | LM<br>CDCl <sub>3</sub> | 52.4 + 9.1 <sup>g)</sup>                                        | LM<br>C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> |                                                                                                      | LM<br>C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> |                                                                                                                                                                                        | C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>       |

a)  $3J(^1\text{H}^1\text{H}) = 6.7 \text{ Hz}$ ; b)  $h_{1/2} = 165 \text{ Hz}$ ; c)  $3J(^1\text{H}^1\text{H}) = 7.1 \text{ Hz}$ ; d)  $h_{1/2} = 281 \text{ Hz}$ ; e)  $3J(^1\text{H}^1\text{H}) = 7.1 \text{ Hz}$ ;  
f)  $3J(^1\text{H}^1\text{H}) = 8.1 \text{ Hz}$ ; g)  $h_{1/2} = 198 \text{ Hz}$ ; h)  $3J(^1\text{H}^1\text{H}) = 6.5 \text{ Hz}$ ; i)  $3J(^1\text{H}^1\text{H}) = 7.3 \text{ Hz}$ ; k)  $h_{1/2} = 289 \text{ Hz}$ ;

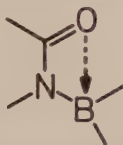
2.1.8. IR-Spektren von 18, 29 (kapillar in Substanz), 20, 21,  
23, 13, 26, 27 (Nujol/Hostaflon), Abb.3



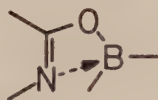


### 2.1.9. Zusammenfassung

Bei fast allen Umsetzungen von 1-Trimethylsilyl-2-pyrrolidon 18 mit Boranen ist eine starke Tendenz zur Bildung von Dimeren festzustellen. Die beobachtete Vierfachkoordination des Bors könnte zwar auch mit einer intramolekularen Rückbindung im Monomeren erklärt werden,



bzw.



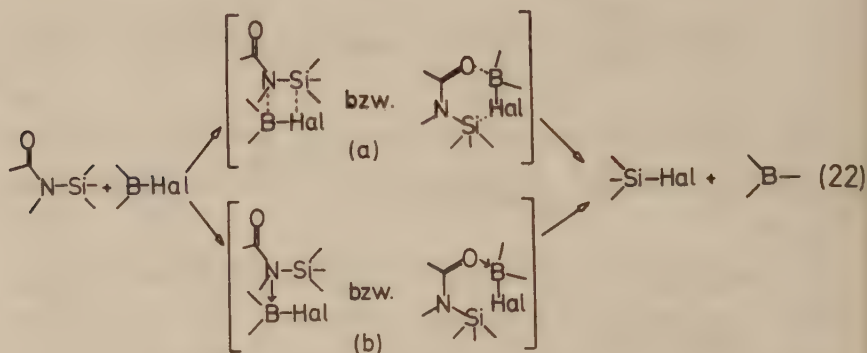
aber die Massenspektren der einzelnen Reaktionsprodukte enthalten immer mehrere Bruchstücke, die aus den Dimeren entstanden sind.

Nur mit dem 1.3-Dimethyl-1.3.2-diazaborolidinrest (23, 2.1.5.1.) bzw. dem <sup>t</sup>Butyl-trimethylsilylaminorest (29, 2.1.7.) kann das Bor durch Rückbindungen elektronisch so abgesättigt werden bzw. ist auch die sterische Hinderung so groß, daß eine Assoziation unterbleibt. Muß das zentrale B-Atom allein vom Pyrrolidonring über N oder O Elektronen beziehen (13, 26, 27, 2.1.6.), reichen diese nicht zu einer Absättigung aus, da sie noch in eine Amidmesomerie miteinbezogen werden. Selbst Gruppen wie F, Cl (2.1.3.), Me<sub>2</sub>N und Et<sub>2</sub>N (2.1.5.2.), die ebenfalls Elektronen für eine Rückbindung zur Verfügung stellen können, verhindern die Dimerisierung nicht. Die einzige Ausnahme bildet das 9-(N-2-pyrrolidonyl)-9-borabicyclo[3.3.1]nonan 19a, das aus sterischen Gründen monomer bleibt.

Räumliche Aspekte dürften auch dafür verantwortlich sein, daß in den monomeren Verbindungen die Reste -B<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub> und -B<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub> am Sauerstoffatom des 2-Pyrrolidons binden, wodurch dem Platzbedarf

der voluminösen Alkylgruppen genügt wird, während die weniger sperrigen Reste  $-BPh_2$  und 9-BBN am nucleophileren Stickstoff angebunden werden.

Der Mechanismus der Si-N-Spaltung verläuft entweder über einen Vier-Zentren-Übergangszustand (a) oder in zwei Schritten über ein Boranaddukt<sup>33c</sup>) an den Stickstoff oder den Sauerstoff (b):

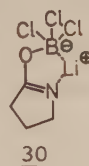
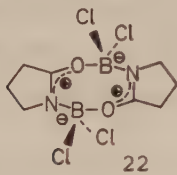


Das unterschiedliche Ergebnis beim Einsatz der Bortrihalogenide  $BF_3$  und  $BCl_3$  (Dimeres bzw. Addukt und Dimeres 2.1.3.) könnte auf die verschiedenen Reaktionsbedingungen zurückzuführen sein. Im Gegensatz zu der Reaktion mit  $BCl_3$ , die bei RT durchgeführt wurde, betrug die Temperatur bei der Umsetzung mit  $BF_3$   $35^\circ\text{C}$ , was die Bildung und Entfernung des flüchtigen Trimethylsilylhalogenids gefördert hat. Außerdem ist die Bildung einer Si-F-Bindung energetisch günstiger als die einer Si-Cl-Bindung, d.h.  $\text{Me}_3\text{SiF}$  kann noch besser abgespalten werden als  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ .

### 3.1. Umsetzungen von Lithium-2-pyrrolidon, 14

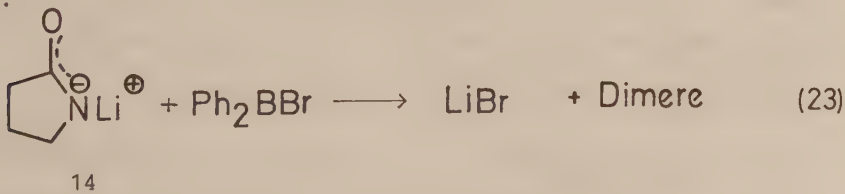
#### 3.1.1. Mit Bortrichlorid

Obwohl die Umsetzung bei  $-60^{\circ}\text{C}$  durchgeführt wurde, erhielt man auch hier kein einheitliches Produkt. Der isolierte Feststoff zeigt im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum vier Signale bei 7.3, 5.9, 4.5 und 2.0 ppm im Verhältnis 4:1:2:1. Das Bor liegt also wieder tetrakordiniert vor; ob als Addukt oder in Form von Dimeren, ist nicht zu entscheiden. Verglichen mit den Ergebnissen aus der Reaktion von 1-Trimethylsilyl-2-pyrrolidon 18 mit  $\text{BCl}_3$  (2.1.3.2.), könnte man das Signal bei 7.3 ppm einem B-O-gebundenen Lithiumsalz 30 zuordnen und das bei 4.5 ppm dem Dimeren 22.



#### 3.1.2. Mit Diphenylborbromid

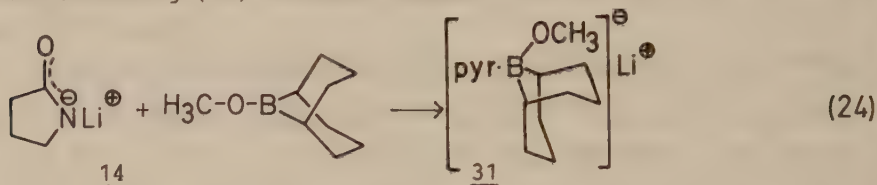
Bei diesem Versuch bildet sich wie bei der Umsetzung von 18 mit Diphenylborbromid ein Gemisch dimerer Verbindungen mit  $\delta^{11}\text{B} = 4.9$  und  $0.3$  ppm (Diskussion und Charakterisierung s. 2.1.6., S. 38).



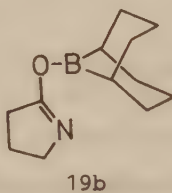
#### 3.1.3. Mit B-Methoxy-9-borabicyclo[3.3.1]nonan

Die Reaktion wurde in Hexan durchgeführt und durch Erhitzen

unter Rückfluß (9 h) konnte vollständiger Umsatz der Komponenten nach Gleichung (24) erreicht werden.

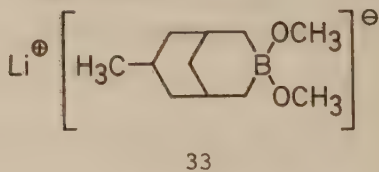
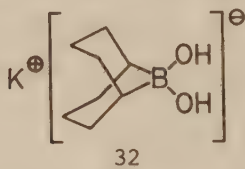


Der angefallene, hellorangefarbene Feststoff ließ sich aus Hexan umkristallisieren. Aber auch das umkristallisierte Produkt enthält zwei Verbindungen. Es besteht zum größten Teil (92%) aus Lithium-9-borabicyclo[3.3.1]nonanylmethoxy-2-pyrrolidonylborat 31 und zu 8% aus dem Substitutionsprodukt 19b. Die  $^{11}\text{B}$ -chemische Verschiebung von 19b mit 57.3 ppm (in  $\text{CDCl}_3$ ) zeigt an, daß hier der 9-BBN-Rest über den Sauerstoff an den Fünfring gebunden ist (vgl. in 2.1.2. die Umsetzung von 18 mit 9-BBN-H zu 19a mit  $\delta^{11}\text{B} = 46.5$  ppm):



Das Lithiumsalz 31 liefert im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum in  $d_6$ -DMSO ein Signal bei 3.9 ppm, in  $\text{CDCl}_3$  bei 2.0 ppm. In beiden Fällen sind die Signale sehr breit mit  $h_{1/2} = 1144$  Hz bzw. 894 Hz.

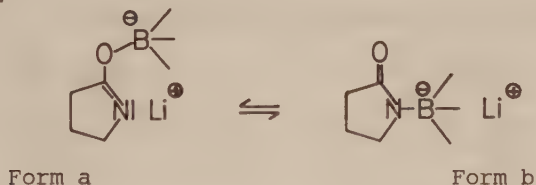
Zum Vergleich seien die Salze 32 und 33 genannt:



$\delta^{11}\text{B} = 3.1$  ppm (THF)<sup>47)</sup>

$\delta^{11}\text{B} = 15.5$  ppm ( $\text{CH}_3\text{OH}/\text{THF}$ )<sup>48)</sup>

deren  $^{11}\text{B}$ -chemischen Verschiebungen allerdings keine Rückschlüsse auf die Bindungsverhältnisse in 31 zulassen. Die Linienbreite des  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signals und die Tatsache, daß im  $^{14}\text{N}$ -NMR-Spektrum kein Signal zu beobachten ist, deuten darauf hin, daß ein schneller Austausch stattfindet, bei dem 9-BBN-OMe einmal am Sauerstoff (Form a) und einmal am Stickstoff (Form b) des 2-Pyrrolidons bindet. Durch den Austausch ändert sich die chemische Umgebung am Stickstoff so, daß man im  $^{14}\text{N}$ -NMR-Spektrum ein gemitteltes Signal aus den Signalen für Form a und für Form b finden müßte. Dieses ist aber so breit, daß es nicht mehr zu erkennen ist.

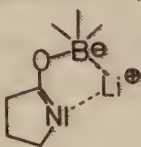


Außerdem wären beim Vorliegen nur einer Form, entweder a oder b, die C2'- und C3'-Kohlenstoffe im 9-BBN-Ring nicht mehr äquivalent und das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum müßte für C2' und C3' je zwei Signale zeigen, was aber nicht der Fall ist.

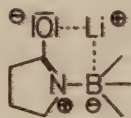
Das IR-Spektrum (Abb.6, S.58) bestätigt Form a mit einer starken C=N-Schwingungsbande bei  $1590\text{ cm}^{-1}$  und Form b mit einer mittelstarken C=O-Schwingungsbande bei  $1675\text{ cm}^{-1}$ .

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum sind alle Signale sehr breit, ohne erkennbare Aufspaltung und z.T. überlagert. Durch die Vierfachkoordination des Bors werden die Protonen der -O-CH<sub>3</sub>-Gruppe um 0.49 ppm zu höherem Feld verschoben, da keine Rückbindung vom Sauerstoff zum Bor mehr möglich ist. Stark beeinflusst von der elektronischen Absättigung am Boratom werden auch die H1'-Protonen im 9-BBN-

Ring, die um 0.83 ppm hochfeldverschoben sind. Die Kohlenstoffatome des 9-BBN-Rings werden nicht signifikant beeinflusst, während der Methoxykohlenstoff eine deutliche Hochfeldverschiebung erfährt mit  $\Delta\delta = 7.0$  ppm und C3, C4 und C5 des Pyrrolidonrests verglichen mit 2-Pyrrolidon 1 bei wesentlich tieferem Feld zur Resonanz kommen. Die chemische Verschiebung von C2 mit 160.0 ppm zeigt, daß der Carbonylcharakter in 31 stark geschwächt ist und daß daher bei Form b hauptsächlich das Mesomere mit einer Imidfunktion auftritt. Der negativ geladene Sauerstoff könnte für die Koordination des Lithiumions günstiger sein als der Stickstoff. (Daten in Tabelle 9, S.54).



Form a



Form b

Komplexiert man das Lithiumion mit dem Kronenether 12-Krone-4, so ändert sich die  $^{11}\text{B}$ -chemische Verschiebung (3.2 ppm) kaum. Auch die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale werden wenig beeinflusst. Nur der Kohlenstoff C2 wird von 160.0 ppm zu 179.2 ppm zu tiefem Feld verschoben und erhält damit eindeutigen Carbonylcharakter. 9-BBN-OME ist jetzt über den Stickstoff an den Pyrrolidonrest gebunden. Aber obwohl das Boratom nun fest gebunden sein sollte, werden für die Kohlenstoffatome des 9-BBN-Rings weiterhin nur drei Signale beobachtet, d.h. die Kerne sind zufällig isochron.

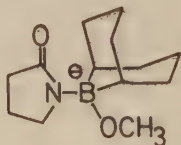


Abb.4:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von 31,  $^1\text{H}$ -ge- und entkoppelt.

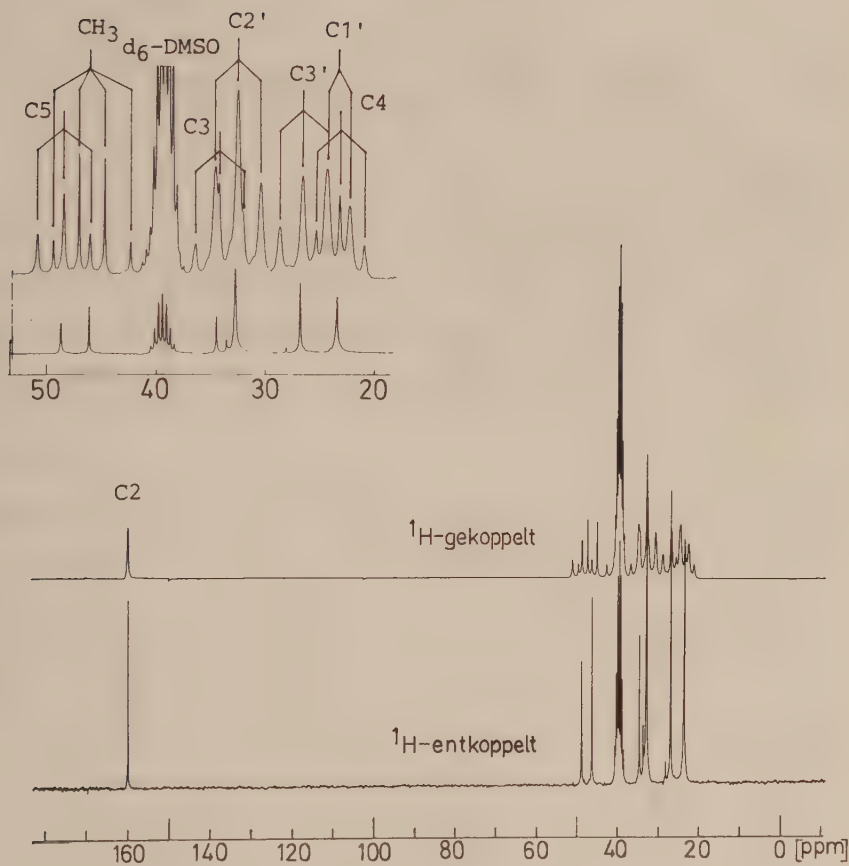
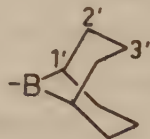


Tabelle 9:  $^1\text{H}$ -,  $^{11}\text{B}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten von 14, 31, 34 und 9-BBN-OMe (in ppm). Numerierung des 9-BBN-Rings:



|                      | $^{14}$  | LM                | $^{31}$                        | $^{34}$             | LM | 9-BBN-OMe         | LM                            |
|----------------------|----------|-------------------|--------------------------------|---------------------|----|-------------------|-------------------------------|
| $^1\text{H}$ -NMR    |          |                   |                                |                     |    |                   |                               |
| H5                   | 3.35 (m) | CDCl <sub>3</sub> | 3.55 (m)                       | 3.43 (t, l)         |    |                   | C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> |
| H3                   | 2.22 (m) |                   | 2.19 (m)                       | 2.15 (m)            |    |                   |                               |
| H4                   | 0.79 (m) |                   |                                | 1.88 (m)            |    | 1.77 (m)          |                               |
| H2'                  |          |                   | 1.90 - 1.49 (m)                |                     |    | 1.27 (m)          |                               |
| H3'                  |          |                   |                                |                     |    | 1.77 (m)          |                               |
| H1'                  |          |                   | 0.95 (s, a)                    |                     |    |                   |                               |
| BH                   |          |                   |                                | -0.21 (q + sept, m) |    |                   |                               |
| CH <sub>3</sub>      |          |                   | 2.99 (s, a)                    |                     |    | 3.48 (s)          |                               |
| $^{13}\text{C}$ -NMR |          |                   |                                |                     |    |                   |                               |
| C2                   |          | CDCl <sub>3</sub> | 160.0 (s)                      | 179.9               |    |                   | C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> |
| C5                   |          |                   | 48.7 (t, b)                    | 53.5                |    |                   |                               |
| C3                   |          |                   | 34.5 (t, c)                    | 33.7                |    |                   |                               |
| C4                   |          |                   | 23.4 (t, d)                    | 20.6                |    |                   |                               |
| C2'                  |          |                   | 32.8 (t, e)                    |                     |    | 33.5              |                               |
| C3'                  |          |                   | 26.8 (t, f)                    |                     |    | 23.7              |                               |
| C1'                  |          |                   | 23.0 (d, g, a)                 |                     |    | 24.8              |                               |
| CH <sub>3</sub>      |          |                   | 46.1 (q, h)                    |                     |    | 53.1              |                               |
| $^{11}\text{B}$ -NMR |          |                   | 3.91                           | -14.7 <sup>n</sup>  |    | 56.8 <sup>o</sup> | C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> |
|                      |          |                   | (2.0 in CDCl <sub>3</sub> , k) |                     |    |                   |                               |

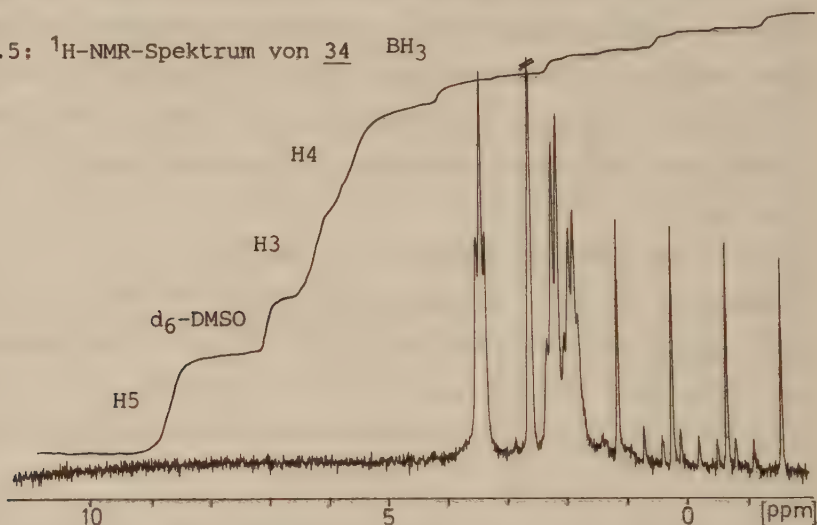
a) breit; b)  $^1\text{J}(^{13}\text{C}^1\text{H}) = 139.4$  Hz; c)  $^1\text{J}(^{13}\text{C}^1\text{H}) = 127.1$  Hz; d)  $^1\text{J}(^{13}\text{C}^1\text{H}) = 128.7$  Hz;  
e)  $^1\text{J}(^{13}\text{C}^1\text{H}) = 121.5$  Hz; f)  $^1\text{J}(^{13}\text{C}^1\text{H}) = 123.4$  Hz; g)  $^1\text{J}(^{13}\text{C}^1\text{H}) = 118.9$  Hz;  
h)  $^1\text{J}(^{13}\text{C}^1\text{H}) = 136.4$  Hz; i)  $h_{1/2} = 1144$  Hz; k)  $h_{1/2} = 894$  Hz; l)  $^3\text{J}(^1\text{H}^1\text{H}) = 7.0$  Hz;  
m)  $^1\text{J}(^1\text{B}^1\text{H}) = 81.6$  Hz,  $^1\text{J}(^{10}\text{B}^1\text{H}) = 27.5$  Hz; n)  $h_{1/2} = 361$  Hz; o)  $h_{1/2} = 101$  Hz;



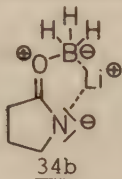
S.24) durch Koordination mit dem Lithiumion mit  $1623\text{ cm}^{-1}$  zu kleineren Wellenzahlen verschoben, aber sehr intensiv. Daneben erscheint noch ein kleiner Peak bei  $1594\text{ cm}^{-1}$  für  $\nu(\text{C}=\text{N})$ .

Sowohl die  $^1\text{H}$ -chemischen als auch die  $^{13}\text{C}$ -chemischen Verschiebungen von 34 sind denen des in 3.1.3. besprochenen Lithiumsalzes 31 sehr ähnlich (s. Tabelle 9, S.54). Nur der Kohlenstoff C5 wird in 34 zu noch tieferem Feld verschoben. Alle Signale im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum sind wieder breit, aber die Aufspaltung der  $\text{BH}_3$ -Protonen zu einem Quartett ist gut zu erkennen.

Abb.5:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 34  $\text{BH}_3$

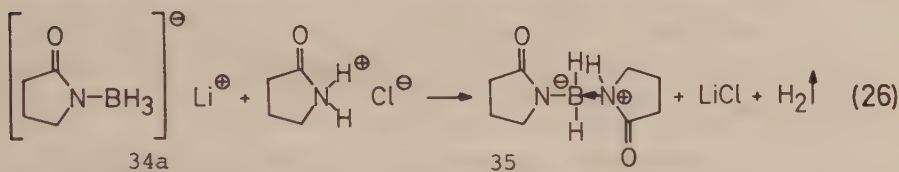


Die erhaltenen spektroskopischen Daten, insbesondere der  $\delta^{11}\text{B}$ -Wert,  $\delta^{13}\text{C}$  für C2 und C5 sprechen bei 34 für eine B-N-Verknüpfung mit dem Pyrrolidonrest wie in 34a. 34b ist energetisch weniger günstig durch die Ladungstrennung.

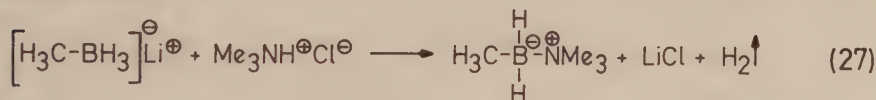


### 3.1.4.1. Umsetzung von Lithium-2-pyrrolidonylboranat 34 mit 2-Pyrrolidonhydrochlorid

Ausgehend von Lithium-2-pyrrolidonylboranat 34 sollte formal monomeres N-2-Pyrrolidonylboran durch ein zweites 2-Pyrrolidon-Molekül als Addukt stabilisiert werden nach (26):

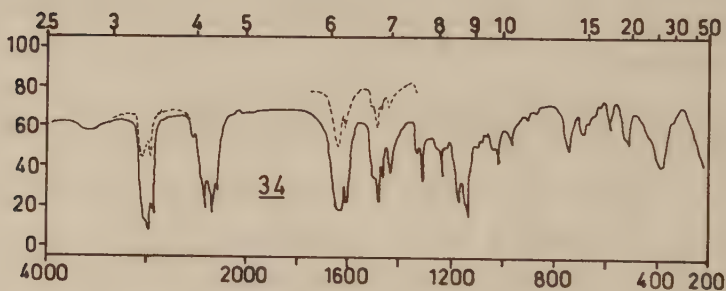
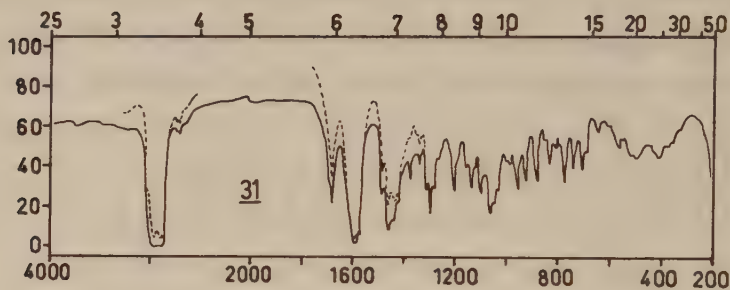


Das in (26) dargestellte Reaktionsprinzip wurde schon mit Erfolg verwendet<sup>50)51)</sup>, z.B. zur Synthese von Methylboran-Trimethylamin-Addukt



Im vorliegenden Fall wurden die Komponenten bei  $-40^\circ\text{C}$  zusammengegeben und langsam auf RT erwärmt. Bei  $-30^\circ\text{C}$  setzt Wasserstoffentwicklung ein. Die volumetrisch bestimmte Gasmenge entspricht der berechneten. Der erhaltene farblose Feststoff wurde in THF aufgeschlämmt, um mit ausgefälltes LiCl zu lösen und vom Niederschlag abzutrennen. Zurück bleibt eine Substanz, die wieder wegen ihrer sehr schlechten Löslichkeit spektroskopisch nur unzureichend untersucht werden konnte. Im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum sieht man nur ein sehr breites Signal bei 1.0 ppm mit  $h_{1/2} = 958$  Hz.  $^1\text{H}$ -Kopplungen können nicht beobachtet werden. Die Signale im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum sind ebenfalls sehr breit. Aufgrund der geringen Qualität der erhaltenen Daten konnte die Verbindung nicht identifiziert werden.

3.1.5. IR-Spektren von 31 und 34 (Nujol/Hostaflon), Abb.6



### 3.1.6. Zusammenfassung

Wird das Lithiumsalz des 2-Pyrrolidons, 14 mit halogenierten Boranen umgesetzt, dominiert die Lithiumhalogenidabspaltung und als Reaktionsprodukte entstehen verschiedene Dimere ( $R^1BR_2^2$ )<sub>2</sub> (hier:  $R^1$  = 2-Pyrrolidon,  $R^2$  = Cl, Ph; 3.1.1. und 3.1.2.).

Ist dagegen die potentielle Abgangsgruppe stärker an das Bor gebunden wie in 9-BBN-OMe (die B-O-Bindung ist stabiler als die B-Cl- bzw. B-Br-Bindung), wird das Boran an das Lithium-2-pyrrolidon 14 addiert und es bildet sich ein monomeres Lithiumsalz, in dem das Boratom vierfach koordiniert vorliegt (3.1.3.).

Aus dem Trimethylamin-boran Addukt kann das Lithium-2-pyrrolidon unter Verdrängung des Trimethylamins ein neues Boran-Addukt bilden (3.1.4.).

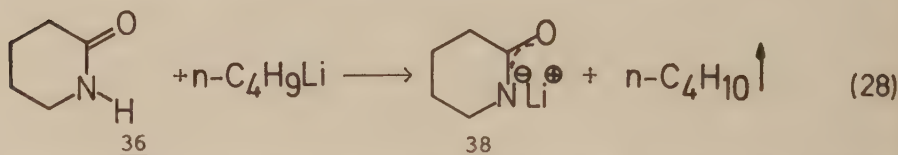
#### 4.1. Umsetzungen von 2-Piperidon, 36 und $\epsilon$ -Caprolactam, 37

##### 4.1.1. Mit Tris(dimethylamino)boran

In siedendem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  oder THF reagieren weder 2-Piperidon 36 noch  $\epsilon$ -Caprolactam mit  $\text{B}(\text{NMe}_2)_3$ , während in siedendem Xylol allmählich Tris(dimethylamino)boroxin 11 (vgl. 1.2.5., S.16) gebildet wird. Es ist bekannt<sup>52)</sup>, daß die Umsetzung von  $\text{B}(\text{NMe}_2)_3$  mit  $\text{SO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  und Ketonen Tris(dimethylamino)boroxin 11 liefert. Die Reaktion mit Ketonen verläuft nach:  $\text{B}(\text{NMe}_2)_3 + \text{R}_2\text{C}=\text{O} \longrightarrow \text{R}_2\text{C}(\text{NMe}_2)_2 + \text{"Me}_2\text{NBO"}$ . Ähnlich dürften auch die obigen Umsetzungen ablaufen, aber es gelang nicht, den Reaktionsweg aufzuklären.

##### 4.1.2. Mit n-Butyllithium

2-Piperidon 36 setzt sich in siedendem Hexan mit n-Butyllithium nach (28) vollständig zu einem Lithiumsalz 38 um.



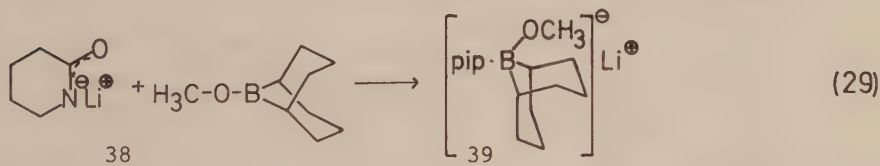
Wegen seiner extrem schlechten Löslichkeit, sogar in  $\text{d}_6$ -DMSO, und seiner Hydrolyseempfindlichkeit konnte 38 nur unzureichend spektroskopisch charakterisiert werden. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum, aufgenommen in  $\text{d}_6$ -DMSO, findet man nur breite Signale ohne Aufspaltungsmuster. Alle Protonen sind gegenüber 2-Piperidon 36 etwas zu hohem Feld verschoben. Die Hochfeldverschiebung beträgt für H3, H4 und H5 etwa 0.3 ppm, während H6 nicht

beeinflusst wird (Daten s. Tabelle 10, S.63).

Entsprechend dem Lithiumsalz des 2-Pyrrolidons, 14 (1.2.7.), zeigt das IR-Spektrum von 38 (Abb.7, S.62) eine starke Bande für  $\nu(\text{C}=\text{N})$  bei  $1595\text{ cm}^{-1}$  und eine schwächere für  $\nu(\text{C}=\text{O})$  bei  $1610\text{ cm}^{-1}$ . Auch in 38 ist also eine mesomere Grenzform, die die Carbonylgruppe enthält, nur von geringerer Bedeutung.

#### 4.1.2.1. Umsetzung von Lithium-2-piperidon 39 mit B-Methoxy-9-borabicyclo[3.3.1]nonan

In Analogie zu der Umsetzung von Lithium-2-pyrrolidon 14 mit 9-BBN-OMe zu 31 (3.1.3.) erfordert auch die Umsetzung von 38 mit 9-BBN-OMe in Hexan Erhitzen unter Rückfluß.



Es entsteht das Borat 39 als heller, in Hexan schwerlöslicher Feststoff. 39 ist jedoch in  $d_6$ -DMSO löslich. Die  $^{11}\text{B}$ -chemische Verschiebung in  $d_6$ -DMSO liegt wie die von 31 bei 3.9 ppm mit  $h_{1/2} = 452\text{ Hz}$ . Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum erscheinen die Signale des 9-BBN-Rings im Vergleich zu 31 bei etwas höherem Feld (max. 0.1 ppm); die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren sind in dieser Hinsicht identisch. Die Protonen des 2-Piperidonrings in 39 sind gegenüber freiem 2-Piperidon 36 leicht hochfeldverschoben, nur H3 erfährt eine deutliche Tieffeldverschiebung. Im Gegensatz dazu erscheinen im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum alle Sechsringkohlenstoffe bei tieferem Feld. Am stärksten betroffen ist C4 mit  $\Delta\delta = 4.7\text{ ppm}$ , am wenigsten C3 mit  $\Delta\delta = 0.2\text{ ppm}$  (Daten s. Tabelle 10, S.63).

Das IR-Spektrum (Abb.7, S.62) zeigt im Bereich der Carbonylschwingungen zwei schwache Banden bei  $1645\text{ cm}^{-1}$  und  $1612\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1663\text{ cm}^{-1}$  in 36), sowie eine starke Bande für  $\nu(\text{C}=\text{N})$  bei  $1561\text{ cm}^{-1}$ . Dies legt den Schluß nahe, daß 9-BBN-OME trotz der tiefen Lage des C2-Kohlenstoffs wie in 31 in einem schnellen Austausch abwechselnd über Sauerstoff und Stickstoff an 2-Piperidon 36 gebunden ist.

#### 4.1.3. IR-Spektren von 38 und 39 (Nujol/Hostaflon), Abb.7

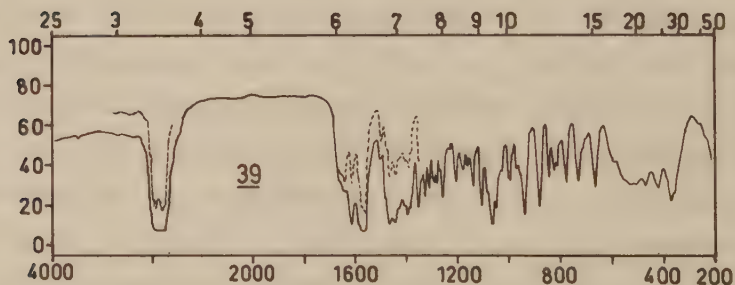
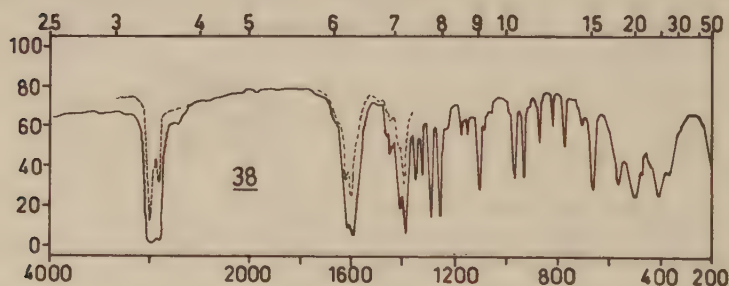
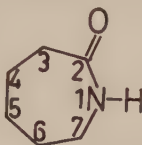
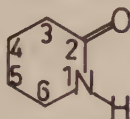


Tabelle 10:  $^1\text{H}$ -,  $^{11}\text{B}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{14}\text{N}$ -NMR-Daten von 36, 38 und 39 (in ppm). Numerierung von 2-Piperidon und  $\epsilon$ -Caprolactam:



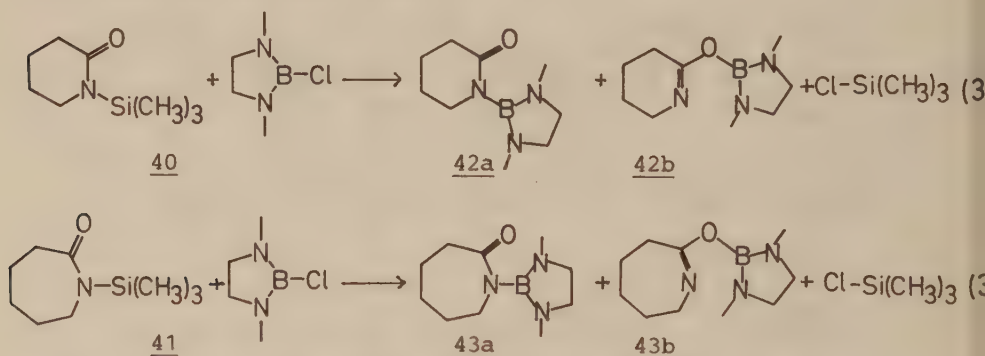
|                     |                 | <u>36</u>  | LM                 | <u>38</u>  | <u>39</u>  | LM                   |
|---------------------|-----------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------|
| <sup>1</sup> H-NMR  | H6              | 3.29 (m)                                                                                    | CDCl <sub>3</sub>  | 3.27 (m) <sup>a)</sup>                                                                      | 3.15 <sup>a)</sup>                                                                          | d <sub>6</sub> -DMSO |
|                     | H3              | 2.35 (m)                                                                                    |                    | 2.08 (m) <sup>a)</sup>                                                                      | 2.52 <sup>a)</sup>                                                                          |                      |
|                     | H4              | 1.77 (m)                                                                                    |                    | 1.52 (m) <sup>a)</sup>                                                                      | 1.62 – 1.38 <sup>a)</sup>                                                                   |                      |
|                     | H5              |                                                                                             |                    |                                                                                             |                                                                                             |                      |
|                     | H2'             |                                                                                             |                    |                                                                                             |                                                                                             |                      |
|                     | H3'             |                                                                                             |                    |                                                                                             |                                                                                             |                      |
|                     | NH              | 7.60 (s) <sup>a)</sup>                                                                      |                    |                                                                                             |                                                                                             |                      |
|                     | CH <sub>3</sub> |                                                                                             |                    |                                                                                             | 2.94 <sup>a)</sup>                                                                          |                      |
| H1'                 |                 |                                                                                             | 0.86 <sup>a)</sup> |                                                                                             |                                                                                             |                      |
| <sup>13</sup> C-NMR | C2              | 172.3                                                                                       | CDCl <sub>3</sub>  |                                                                                             | 174.9                                                                                       | d <sub>6</sub> -DMSO |
|                     | C6              | 41.3                                                                                        |                    |                                                                                             | 44.5                                                                                        |                      |
|                     | C3              | 30.7                                                                                        |                    |                                                                                             | 30.9                                                                                        |                      |
|                     | C5              | 21.6                                                                                        |                    |                                                                                             | 26.3                                                                                        |                      |
|                     | C4              | 20.2                                                                                        |                    |                                                                                             | 22.9                                                                                        |                      |
|                     | CH <sub>3</sub> |                                                                                             |                    |                                                                                             | 47.4                                                                                        |                      |
|                     | C2'             |                                                                                             |                    |                                                                                             | 32.7                                                                                        |                      |
|                     | C3'             |                                                                                             |                    |                                                                                             | 24.6                                                                                        |                      |
|                     | C1'             |                                                                                             |                    |                                                                                             | 20.8 <sup>a)</sup>                                                                          |                      |
| <sup>11</sup> B-NMR |                 |                                                                                             |                    |                                                                                             | 3.9 <sup>b)</sup>                                                                           | d <sub>6</sub> -DMSO |
| <sup>14</sup> N-NMR |                 | -256                                                                                        | CDCl <sub>3</sub>  |                                                                                             |                                                                                             |                      |

a) breit; b)  $h_{1/2} = 452 \text{ Hz}$

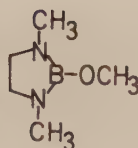
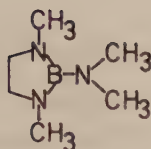
5.1. Umsetzungen von 1-Trimethylsilyl-2-piperidon, 40 und  
1-Trimethylsilyl- $\epsilon$ -caprolactam, 41

5.1.1. Mit 2-Chlor-1.3-dimethyl-1.3.2-diazaborolidin

Beide Umsetzungen wurden wie unter 2.1.5.1. beschrieben in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  durchgeführt. Die Komponenten, bei  $-60^\circ\text{C}$  zusammengegeben, reagierten bei RT nur langsam; daher war 6stündiges Erhitzen unter Rückfluß erforderlich. Die Reaktionsprodukte sind destillierbar und man erhält 1.3-Dimethyl-2-(2-piperidonyl)-1.3.2-diazaborolidin 42 als farblose Flüssigkeit und 1.3-Dimethyl-2-(azo-2-cycloheptanon)-1.3.2-diazaborolidin 43 als farblosen, wachsartigen Feststoff.



Die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren zeigen, daß anders als bei dem Fünfring, auch ein O-gebundenes Derivat vorliegt, allerdings nur in untergeordnetem Maße. Erkennbar ist dies bei 42 mit Signalen bei 27.4 ppm und einer Schulter bei 23.5 ppm, sowie bei 43 mit einem Signal bei 27.9 ppm und einer Schulter bei 23.8 ppm. Nachstehende Vergleichsverbindungen belegen, daß dem Hochfeldsignal die O-gebundene Form zuzuordnen ist.



$$\delta^{11}\text{B} = 26.5 \text{ ppm}^{41)}$$

$$\delta^{11}\text{B} = 24.1 \text{ ppm}^{53)}$$

Die Bildung von Amidoaminoboranen 42 und 43 unter Erhalt der Carbonylgruppe ist ersichtlich aus IR-,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{14}\text{N}$ -NMR-Daten. Im IR-Spektrum (s. Abb.8, S.70) wird die Bande der Carbonylschwingung, wie in 2.1.5.1. sogar zu noch höheren Wellenzahlen verschoben. 42:  $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1668$  und  $1640 \text{ cm}^{-1}$  (1-Trimethylsilyl-2-piperidon 40:  $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1638$  und  $1625 \text{ cm}^{-1}$ ), 43:  $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1667$  und  $1645 \text{ cm}^{-1}$  (1-Trimethylsilyl- $\epsilon$ -caprolactam 41:  $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1633 \text{ cm}^{-1}$  <sup>54</sup>). Die B-N-Valenzschwingung  $^{10}\text{BN}/^{11}\text{BN}$  beobachtet man in 42 und 43 bei  $1505/1440 \text{ cm}^{-1}$ .

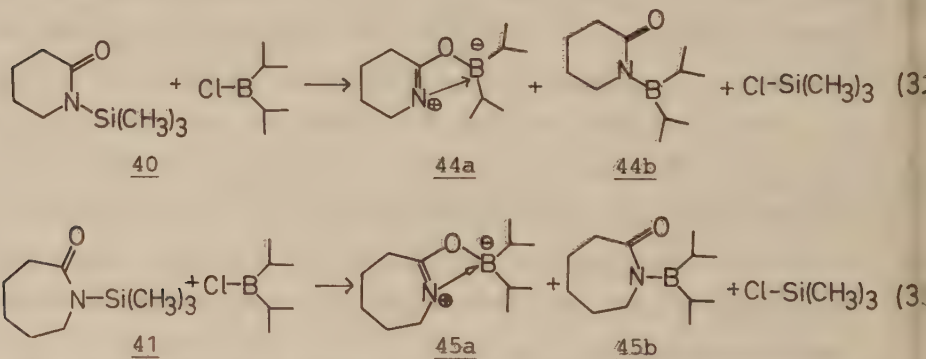
Die chemischen Verschiebungen der Stickstoffatome im  $^{14}\text{N}$ -NMR-Spektrum ändern sich im Rahmen der Meßgenauigkeit nicht beim Übergang vom trimethylsilylsubstituierten (40:  $\delta^{14}\text{N} = -260 \text{ ppm}$ ; 41:  $\delta^{14}\text{N} = -259 \text{ ppm}$ ) zum diazaborolidinsubstituierten Lactamring (42:  $\delta^{14}\text{N} = -262 \text{ ppm}$ ; 43:  $\delta^{14}\text{N} = -265 \text{ ppm}$ ). Sie entsprechen den  $^{14}\text{N}$ -NMR-Werten für N-gebundene Lactamderivate. Die Signale der Diazaborolidinstickstoffe sind breit und überlagert vom Lactamstickstoffsignal und werden daher nicht als separate Signale beobachtbar.

Der C2-Kohlenstoff von 42 und 43 liegt eindeutig im Bereich der Carbonylkohlenstoffe ( $172.8$  und  $180.2 \text{ ppm}$ ). Die geringe Hochfeldverschiebung um ca.  $3 \text{ ppm}$ , verglichen mit den Trimethylsilylverbindungen 40 ( $175.9 \text{ ppm}$ ) und 41 ( $183.0 \text{ ppm}$ ), deutet auf eine elektronische Absättigung des Boratoms über  $p_{\pi}$ - $p_{\pi}$ -Rück-

bindungen mit den Stickstoffatomen des Diazaborolidinrings hin. Dadurch wird die  $p_{\pi}-p_{\pi}$ -Wechselwirkung des freien Elektronenpaares am Lactamstickstoff zum Bor verringert. Alle übrigen  $^{13}\text{C}$ -chemischen Verschiebungen, sowohl der Lactamringe, als auch der Diazaborolidinringe zeigen keine Veränderung ( $\Delta\delta$  max. 1.6 ppm) bezogen auf die jeweilige Ausgangsverbindung. (Daten s. Tabelle 11, S.69).

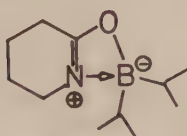
### 5.1.2. Mit Diisopropylborchlorid

1-Trimethylsilyl-2-piperidon 40 und 1-Trimethylsilyl- $\epsilon$ -caprolactam 42 liefern in Hexan mit Diisopropylborchlorid monomere Produkte im Gegensatz zu 1-Trimethylsilyl-2-pyrrolidon 18, bei dem die Umsetzung unter gleichen Reaktionsbedingungen zum Dimeren führte (2.1.6.).



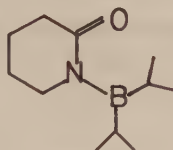
Das feste, farblose Rohprodukt der Umsetzung nach (32) zeigt im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum ein Signal bei 20.8 ppm, die sublimierte Verbindung dagegen eines bei 51.6 ppm. Nach 29 h zeigt diese Probe vier Signale bei 51.4 ppm, 30.0 ppm (Zersetzung), 21.7 ppm und 5.9 ppm (Dimeres) im Verhältnis 2:1:4:2. Eine dimere Spezies kann ausgeschlossen werden, da die Bruchstücke im

Massenspektrum mit  $m/e > 195$  (monomeres Diisopropyl-2-piperidonylboran 44) alle Intensitäten  $< 1\%$  besitzen. Das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signal bei 20.8 ppm läßt auf das innere Addukt 44a schließen, während das Signal bei 51.6 ppm dem Boran 44b zugeordnet wird.



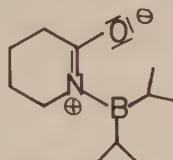
44a

$\delta^{11}\text{B} = 20.8 \text{ ppm}$



44b

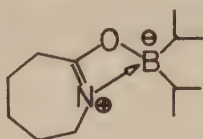
$\delta^{11}\text{B} = 51.6 \text{ ppm}$



44b'

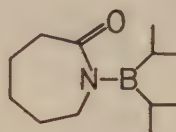
Obwohl die  $^{11}\text{B}$ -chemische Verschiebung von 44b mit 51.6 ppm für eine B-N-Bindung bei sehr tiefem Feld erscheint (Vergleichsdaten in 2.1.6.), liegt 44b als Amidodialkylboran vor, da der Carbo-nylcharakter von C2 vollständig erhalten bleibt ( $\delta^{13}\text{C} = 174.7 \text{ ppm}$ ; 1-Trimethylsilylpiperidon 40:  $\delta^{13}\text{C} = 175.9 \text{ ppm}$ ). Das IR-Spektrum von 44b (Abb.8, S.70) enthält eine schwache Bande bei  $1668 \text{ cm}^{-1}$  für  $\nu(\text{C}=\text{O})$  und eine intensive bei  $1603 \text{ cm}^{-1}$  für  $\nu(\text{C}=\text{N})$ , d.h. es dominiert die Grenzstruktur 44b'. 44a ist durch die elektronische Absättigung des Boratoms thermodynamisch stabiler als 44b und bildet sich in Lösung langsam aus 44b zurück. Im Gegensatz zu 44 liegt 45 bevorzugt (90%) als intramolekulares Addukt 45a ( $\delta^{11}\text{B} = 17.7 \text{ ppm}$ ) und nur zu 10% als N-gebundenes Monomeres 45b ( $\delta^{11}\text{B} = 51.6 \text{ ppm}$ ) vor. Auch in diesem Fall setzt sich in Lösung das Monomere allmählich mit dimeren Verbindungen ins Gleichgewicht. Die Dimerisierungsgeschwindigkeit ist bei 45 aber viel geringer als bei 44. Nach 6 d liegen zu 20% Dimere mit den  $^{11}\text{B}$ -chemischen Verschiebungen von 6.0 ppm und  $-0.1 \text{ ppm}$  vor. Auch bei 45 wird der C2-Kohlenstoff gegenüber 1-Trimethyl-

silyl- $\epsilon$ -caprolactam 41 nicht signifikant ( $\Delta\delta = 4.2$  ppm) hochfeldverschoben, besitzt also weiterhin Carbonylcharakter. Wie in 44 zeigt die Carbonylschwingungsbande im IR-Spektrum (Abb.8, S.70) bei  $1672\text{ cm}^{-1}$  nur geringe Intensität, die C=N-Schwingung bei  $1588\text{ cm}^{-1}$  ist hingegen mittelstark.



45a

$\delta^{11}\text{B} = 17.7\text{ ppm}$



45b

$\delta^{11}\text{B} = 51.6\text{ ppm}$

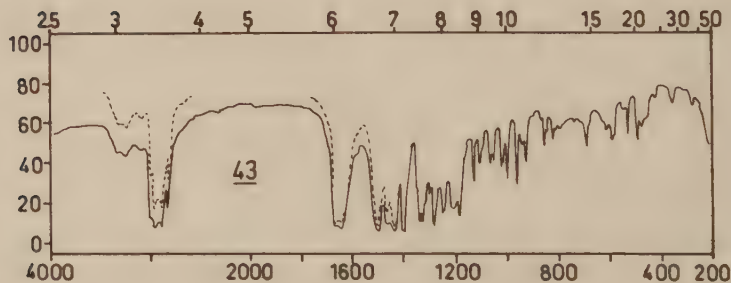
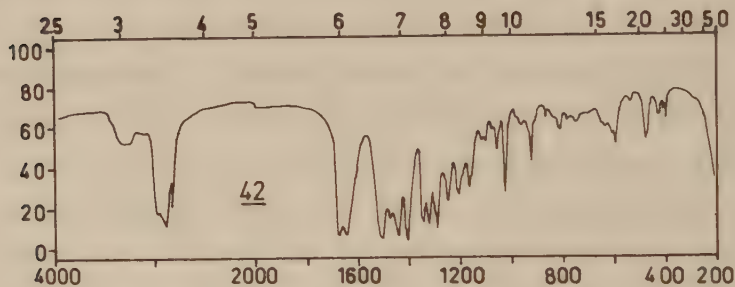
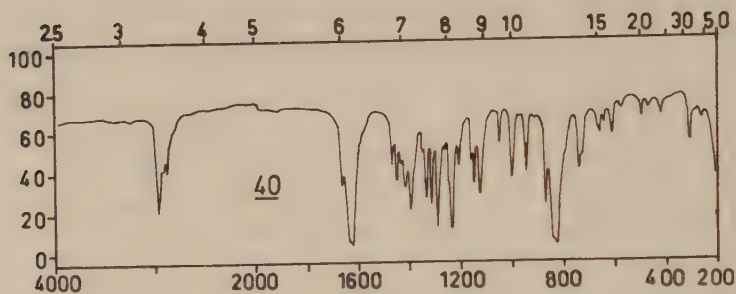
Bei beiden borylierten Lactamen 44 und 45 sind die Ringprotonen, verglichen mit den Trimethylsilylderivaten 40 und 41 etwas tieffeldverschoben. Ursache dürfte der stärkere Elektronenzug der Dialkylborgruppe durch BN- $\pi$ -Bindung bzw. der Immonium-Charakter von 44a und 45a sein. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum sind die Lagen der Ringkohlenstoffe gegenüber denen der Ausgangsverbindungen kaum verändert. Nur C3 ist in 44 und 45 auffallend zu hohem Feld verschoben, um 5.9 bzw. 5.8 ppm (spektroskopische Daten in Tabelle 11, S.69).

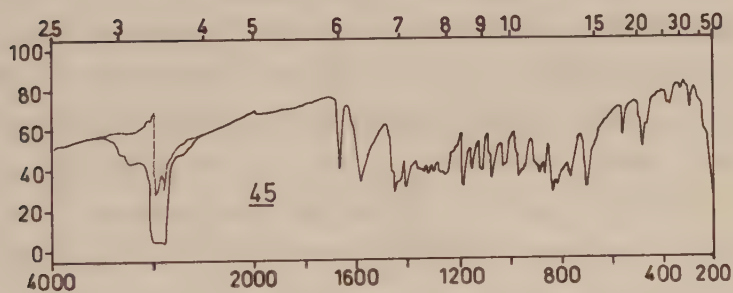
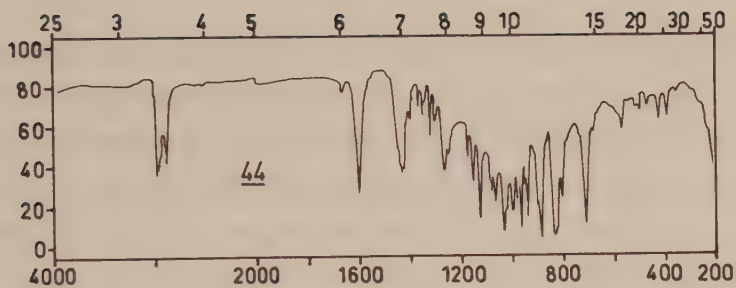
Tabelle 11:  $^1\text{H}$ -,  $^{11}\text{B}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{14}\text{N}$ -NMR-Daten von 40, 41, 42, 43, 44 und 45 (in ppm).

|                      |   |  |  |  |  |  | LM                                 |
|----------------------|------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------|
| $^1\text{H}$ -NMR    | H7<br>H3<br>H6<br>H5<br>H4                                                         | 3.12 m<br>2.40 m<br>2.84 m<br>1.57 m                                              | 2.22 - 1.94 md)<br>2.94 me)                                                       | 3.19 me)<br>2.52 md)                                                            | 2.35 m<br>3.28 m<br>1.78 m                                                      | 3.15 m<br>2.43 m<br>1.73 m                                                      | $\text{CDCl}_3$                    |
|                      | SiCH <sub>3</sub><br>NCH <sub>2</sub><br>NCH <sub>3</sub><br>CH<br>CH <sub>3</sub> | -0.11 s<br>0.15 s<br>2.87 s<br>2.19 s                                             | 1.49 - 1.42 m                                                                     | 1.63 m                                                                          | 1.18 m<br>0.78 m<br>174.7                                                       | 1.73 m<br>0.77 ml)                                                              | $\text{CDCl}_3$                    |
| $^{13}\text{C}$ -NMR | C2<br>C7<br>C6<br>C3<br>C5<br>C4                                                   | 175.9<br>183.0<br>44.4<br>30.3<br>37.7<br>29.7                                    | 172.8                                                                             | 180.2<br>46.0<br>30.3<br>37.8<br>30.2<br>23.6                                   | 42.4<br>25.7<br>21.7<br>19.7                                                    | 178.8<br>44.6<br>30.1<br>31.9<br>28.9<br>23.6                                   | $\text{CDCl}_3$                    |
|                      | SiCH <sub>3</sub><br>NCH <sub>2</sub><br>NCH <sub>3</sub><br>CH<br>CH <sub>3</sub> | -1.2a)<br>0.0<br>49.3<br>32.3                                                     | 49.3<br>32.3                                                                      | 49.9<br>33.1                                                                    | 15.6l)<br>18.4                                                                  | 17.9<br>18.6                                                                    | $\text{CDCl}_3$<br>$\text{CDCl}_3$ |
| $^{14}\text{N}$ -NMR |                                                                                    | -260b)                                                                            | -262f)                                                                            | -265i)                                                                          | 51.6m) + 20.8n)                                                                 | 51.6o) + 17.7p)                                                                 | $\text{CDCl}_3$                    |
| $^{11}\text{B}$ -NMR |                                                                                    | -259c)                                                                            | 27.4g)                                                                            | 27.9k)                                                                          | 27.8f)                                                                          |                                                                                 | $\text{CDCl}_3$                    |

a)  $^1\text{J} (^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}) = 58.1 \text{ Hz}$ ; b)  $h_{1/2} = 639 \text{ Hz}$ ; c)  $h_{1/2} = 1081 \text{ Hz}$ ; d) überlagert mit NCH<sub>3</sub>;  
e) überlagert mit NCH<sub>2</sub>; f)  $h_{1/2} = 690 \text{ Hz}$ ; g)  $h_{1/2} = 224 \text{ Hz}$ ; h) Schülter; i)  $h_{1/2} = 582 \text{ Hz}$ ;  
k)  $h_{1/2} = 183 \text{ Hz}$ ; l) breit; m)  $h_{1/2} = 169 \text{ Hz}$ ; n)  $h_{1/2} = 124 \text{ Hz}$ ; o)  $h_{1/2} = 181 \text{ Hz}$ ;  
p)  $h_{1/2} = 121 \text{ Hz}$ ; q) in Toluol; r)  $h_{1/2} = 48 \text{ Hz}$ ;

5.1.3. IR-Spektren von 40, 42 (kapillar in Substanz), 43, 44 und 45 (Nujol/Hostaflon), Abb.8



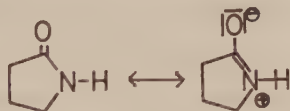


#### 5.1.4. Zusammenfassung

1-Trimethylsilyl-2-piperidon 40 und 1-Trimethylsilyl- $\epsilon$ -caprolactam 41 reagieren wie 1-Trimethylsilyl-2-pyrrolidon 18 mit 2-Chlor-1.3-dimethyl-1.3.2-diazaborolidin zu monomeren Amidoaminoboranen mit vergleichbaren Molekülstrukturen (2.1.5.1. und 5.1.1.). Aber nur bei den Sechs- bzw. Siebenring-Verbindungen erhält man zusätzlich in geringen Mengen die Carbiminoxyborane. Umsetzungen mit Diisopropylborchlorid liefern dagegen differenziertere Ergebnisse. Mit dem 2-Pyrrolidonderivat bildet sich hauptsächlich ein dimeres Substitutionsprodukt. Die 2-Piperidonverbindung führt zu einem intramolekular koordinierten Monomeren, das durch Sublimation in die Amidoboranform umgewandelt wird. Beim  $\epsilon$ -Caprolactamderivat erweist sich das monomere innere Addukt auch beim Erhitzen als sehr stabil; es setzt sich in Lösung mit geringen Mengen der Amidoboranform ins Gleichgewicht. Sterische Faktoren dürften dafür verantwortlich sein, daß die beiden größeren Ringe monomere Produkte liefern, die nur äußerst langsam dimerisieren. Da das dreifach koordinierte Boratom elektronisch aber nur ungenügend abgesättigt ist, erfolgt eine intramolekulare Rückbindung vom Stickstoff oder Sauerstoff zum Bor.

## 6. Vergleichende Literaturübersicht

Offenkettige, monosubstituierte Amide bevorzugen im allgemeinen die trans-Form<sup>55)</sup>. Bei den Lactamen, cyclischen Amiden, hängt die Konfiguration von der Ringgröße ab. Lactame mit mehr als 9 Ringgliedern enthalten eine trans-Amidgruppe, während die kleineren 5- bis 9-gliedrigen Ringe aus sterischen Gründen in der cis-Konfiguration vorliegen<sup>56)</sup>. Diese cis-Anordnung bedingt bei der Assoziation die Entstehung von cyclischen Dimeren, die über zwei H-Brücken miteinander verbunden sind<sup>28)</sup>. R. Huisgen<sup>57)</sup> stellte fest, daß in den Lactamen der Sauerstoff basischer ist als der Stickstoff. Die unerwartet geringe Basizität von 2-Pyrrolidon wird darauf zurückgeführt, daß durch den relativ kleinen Winkel ( $108^\circ$ ) am Stickstoff die Amidmesomerie eingeschränkt wird:



Strukturuntersuchungen an 5-, 6- und 7-gliedrigen trimethylsilylsubstituierten Lactamen erfolgten mittels  $^{13}\text{C}$ -<sup>58)</sup> und  $^{15}\text{N}$ -NMR-Spektroskopie<sup>59)</sup>. Danach liegen diese Verbindungen ausschließlich in der Amid-Form vor, d.h. daß die Trimethylsilylgruppe am Stickstoff gebunden ist.

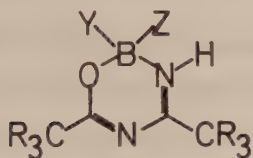
Wie in der vorliegenden Arbeit gezeigt wird, sind bei der Boryl-Substitution an den Lactamen verschiedene Faktoren wie die Lewis-Acidität der eingesetzten Borane und der Raumanpruch ihrer Reste dafür verantwortlich, ob die thermodynamisch begünstigte B-O-Bindung ausgebildet wird, oder ob das Boratom an den Stickstoff bindet. Das Amidsystem bietet sowohl für die

B-N-, als auch für die B-O-Verknüpfung vergleichbare Mesomeriemöglichkeiten, in denen das Bor durch Rückbindung mit freien Elektronenpaaren von Stickstoff oder Sauerstoff elektronisch abgesättigt werden kann. Die Planarität der Amidfunktion ermöglicht eine Elektronendelokalisation über drei Bindungen (B-O-C-N oder B-N-C-O). Einige der untersuchten Amido- bzw. Carbiminoxyborane dimerisieren, wenn das Boratom elektronisch ungenügend abgesättigt ist und wenn es die Größe der borständigen Substituenten erlaubt. Für diese Dimeren wird eine Achtringstruktur angenommen<sup>20)31)</sup>.

In der Literatur sind einige Umsetzungen von offenkettigen Amiden mit Boranen beschrieben worden mit z.T. ähnlichen Ergebnissen wie den hier mitgeteilten.

Lange waren monomere Amidoborane unbekannt. Bei den Versuchen, diese darzustellen, erhielt man schlecht lösliche, nicht sublimierbare Koordinationsoligomere<sup>22b)60)</sup>. W. Maringgele und A. Meller beobachteten, daß durch stark elektronenziehende Substituenten an der Amidogruppe die Bildung monomerer und dimerer Amidoborane gefördert wird<sup>20)</sup>. Sie erhielten aus N-substituierten Halogenacetamiden und Borhalogeniden bzw. Organylborschalogeniden definierte monomere Amido- oder Carbiminoxyborane bzw. deren Dimere. Auch N-Trimethylsilylamide liefern bei der Umsetzung mit Diorganylborbromiden monomere Amidoborane oder Carbiminoxyborane, die in einigen Fällen mit den Dimeren im Gleichgewicht stehen<sup>61)62)</sup>. Die Reaktionen von N-Me<sub>3</sub>Si-substituierten Silylamiden in der trans-Form mit 2-Chlor-1.3-dimethyl-1.3.2-diazaborolidin, (Dimethylamino)phenylborchlorid und Tris(diethylamino)boran führen dagegen ausschließlich zu monomeren Amidobo-

ranen mit trans-Konfiguration<sup>40)</sup> und B-N-Bindung. In einer Reaktion, bei der intermediär aus Halogen-N-trimethylsilylaceta-  
miden Nitrile gebildet werden, erhält man mit Bortrihalogeniden  
oder Organylbordihalogeniden 1-Oxa-3-azonia-5-aza-2-borata-3.5-  
cyclohexadienderivate folgender Art<sup>63)</sup>:



R = F, Cl

Y = Cl, Br

Z = Cl, Br, CH<sub>3</sub>, n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

Untersucht wurden auch die Umsetzungen von N,N-Diorganylacetami-  
den mit Diorganylborhalogeniden<sup>22a)</sup> und von Ethandiamiden mit  
Dimethylborbromid<sup>64)</sup>, die je nach Amid und Boran zu einer Fülle  
unterschiedlicher Produkte führten.

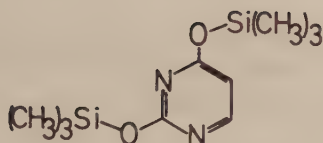
## II. Umsetzungen von ausgewählten Purin- und Pyrimidinderivaten mit Boranen

### 1.1. Einleitung

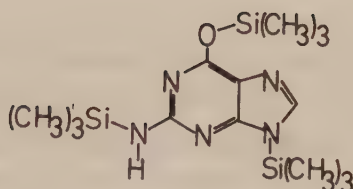
Die Purin- und Pyrimidinbasen zeichnen sich in ihrer unsubstituierten Form durch eine äußerst geringe Löslichkeit in polaren und unpolaren Lösungsmitteln aus. Daher wurden die folgenden Versuche mit trimethylsilylsubstituierten Derivaten durchgeführt. Diese sind gut löslich in organischen Lösungsmitteln und besitzen in den Trimethylsilylresten gute Abgangsgruppen.

IR-spektroskopische Untersuchungen haben gezeigt, daß 2.4-Bis-O-trimethylsilyluracil 46 als Aromat vorliegt, d.h. mit O-gebundenen Trimethylsilylgruppen <sup>65)66)67)</sup>. Man beobachtet relativ intensive Banden bei 1070 bis 1050 cm<sup>-1</sup> für die -O-SiMe<sub>3</sub>-Schwingung und bei 1600 bis 1500 cm<sup>-1</sup> für  $\nu(\text{C}=\text{N})$ , aber kein Signal in Bereich der Carbonylvalenzschwingungen. Das <sup>14</sup>N-NMR-Spektrum bestätigt diese Konstitution. Läge 1.3-Bis-N-trimethylsilyluracil vor, müßte  $\delta^{14}\text{N} < -180$  ppm (bis ca. -220 ppm) sein, während für eine O-gebundene Spezies ein <sup>14</sup>N-NMR-Signal bei etwa -150 ppm zu erwarten ist<sup>68)</sup>. Gefunden wird für 46:  $\delta^{14}\text{N} = -151$  ppm. Umsetzungen von 46 mit DMS, Methyljodid,  $\alpha$ -halogenierter Acetoglucose etc. führen zu 1- bzw. 1.3- also N-substituierten Uracilderivaten<sup>67)69)</sup>.

2.6.9-Tris-N,N',O-trimethylsilylguanin 47 enthält eine Si-O- und zwei Si-N-Bindungen. Die Si-O-Bindung wird ebenso wie die Si-N-Bindung schon bei milden Reaktionsbedingungen leicht gespalten<sup>65)</sup>.



46



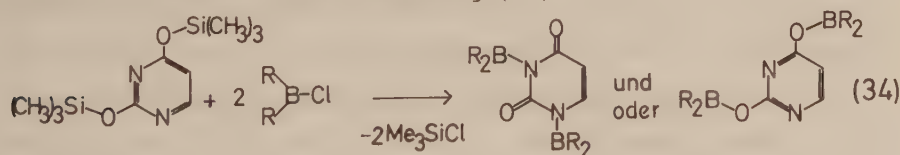
47

Mit trimethylsilylsubstituierten Purin- und Pyrimidinbasen als Ausgangsverbindungen können in einfacher Weise Nucleoside dargestellt werden, die mit anderen Methoden nur schwer oder gar nicht zugänglich sind<sup>69</sup>).

## 1.2. Umsetzungen von 2,4-Bis-O-trimethylsilyluracil, 46

### 1.2.1. Mit Diaminoborchloriden

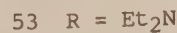
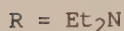
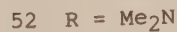
Die Umsetzungen von 46 mit Bis(dimethylamino)borchlorid, Bis(diethylamino)borchlorid und 2-Chlor-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaborolidin wurden im Verhältnis 1:2 durchgeführt, d.h. auf jede Trimethylsilylgruppe entfällt ein Halogen-Atom. Erwartet wurde somit eine Reaktion nach Gleichung (34).



46

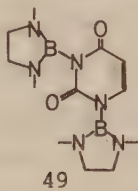


49



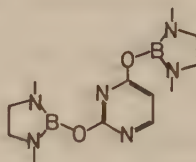
Allerdings verläuft nur die Umsetzung mit Diazaborolidinchlorid in siedendem Toluol im Sinne von (34) und liefert ein einheit-

liches, sublimierbares Produkt. Es zeigt im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum ein Signal bei 26.6 ppm mit einer Schulter bei 23.8 ppm. Im IR-Spektrum dominiert eine intensive Bande bei 1708 - 1650  $\text{cm}^{-1}$  (Abb.9, S.88), die der Carbonylschwingungsbande des Uracils ( $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1711 - 1640 \text{ cm}^{-1}$ ) sehr ähnlich ist. Danach hat sich als Hauptprodukt ein 1.3-substituiertes Uracil 49 gebildet, dem nur wenig 2.4-substituiertes Derivat 50 ( $^{11}\text{B}$ -NMR-Vergleichsdaten s. 5.1.1., S.65) beigemischt ist.



49

$\delta^{11}\text{B} = 26.6 \text{ ppm}$

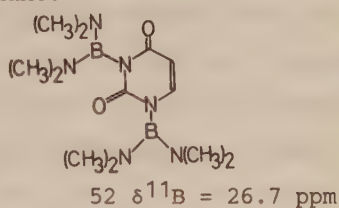
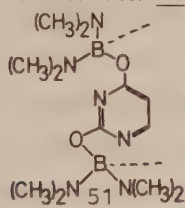


50

$\delta^{11}\text{B} = 23.8 \text{ ppm}$

Die  $^{14}\text{N}$ -NMR-Signale überlagern sich und sind so breit, daß eine Interpretation nicht sinnvoll erscheint. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 49 werden die Sechsringprotonen durch die Aufhebung der Aromatizität (von 46) in 49 um 1.14 ppm (H6) bzw. 0.53 ppm (H5) im Vergleich zu 2.4-Bis-O-trimethylsilyluracil 46 zu höherem Feld verschoben. Die Methyl- und Methylenprotonen der Diazaborolidinringe in 49 untereinander sind chemisch nicht äquivalent. Sie liefern daher je zwei Signale, deren Lagen sich nur wenig von denen des 2-Chlor-1.3-dimethyl-1.3.2-diazaborolidins unterscheiden. Die  $^{13}\text{C}$ -chemischen Verschiebungen von 49 sind vergleichbar mit denen von Uracil ( $\Delta\delta_{\text{max.}} = 1.6 \text{ ppm}$ ), was die 1.3-Substitution in 49 weiter untermauert. Im aromatischen 2.4-Bis-O-trimethylsilyluracil 46 dagegen erscheinen alle Kohlenstoffe bei tieferem Feld. C6 ist am stärksten betroffen mit  $\Delta\delta = 16.2 \text{ ppm}$ . C2 wird um 9.9 ppm verschoben, C4 um 3.9 ppm und

C5 nur um 1.8 ppm (Spektroskopische Daten s. Tabelle 12, S.82). Bei den Umsetzungen von 46 mit  $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCl}$  bzw.  $(\text{Et}_2\text{N})_2\text{BCl}$  fallen aus Hexan bereits in der Kälte Produkte an, die chemisch nicht einheitlich sind und nicht in die Komponenten aufgetrennt werden konnten. Da die Reaktionslösung im Falle von  $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCl}$  aber noch Ausgangsverbindungen enthielt, wurde 4 h unter Rückfluß erhitzt. Danach zeigt der farblose Feststoff in  $\text{CDCl}_3$  drei Signale im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum bei 26.7, 6.3 und 2.4 ppm, wobei das letztgenannte Signal dominiert. In  $d_6$ -DMSO beobachtet man zwei Signale bei 27.7 und 2.2 ppm im Verhältnis 2:7. Das Boratom liegt also hauptsächlich vierfachkoordiniert vor. Der sehr hohe Schmelzpunkt des Produkts legt eine intermolekulare Wechselwirkung im Sinne von 51 im Feststoff nahe.

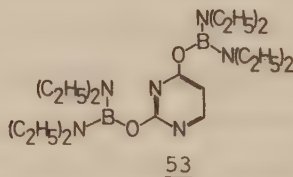


In nur relativ geringer Menge liegt in Lösung das 1.3-substituierte Uracil 52 mit dreifach koordiniertem Bor vor. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum kann man mindestens zwei Verbindungen unterscheiden. Die Ringprotonen der Hauptkomponente ( $\delta^{11}\text{B} = 2.4 \text{ ppm}$ ), treten im Bereich des 2.4-Bis-O-trimethylsilyluracils 46 auf. H5 und H6 der "monomeren" Verbindung ( $\delta^{11}\text{B} = 26.7 \text{ ppm}$ ) sind dagegen stark hochfeldverschoben. Im IR-Spektrum des Produkts fehlt die charakteristische breite Carbonylbande der 1.3-substituierten Uracile; sie hat einer schlanken Bande bei  $1635 \text{ cm}^{-1}$  Platz gemacht. Es liegen also 2.4-substituierte

Produkte mit einem aromatischen Ring neben wenig 1.3-substituiertem Uracil (52) vor. Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum zeigt mehrere Verbindungen, wodurch eine genaue Zuordnung der einzelnen Signale nicht mehr möglich ist (Daten s. Tabelle 12, S.82).

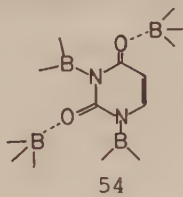
Auch die Umsetzung mit Bis(diethylamino)borchlorid benötigt für vollständige Umsetzung höhere Temperaturen. Es bildet sich ein hellgelbes festes Produkt, das in  $\text{CDCl}_3$  gelöst laut  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum nur vierfach koordiniertes Bor ( $\delta^{11}\text{B} = 1.9 \text{ ppm}$ ) enthält.

Aus dem Filtrat wurde ein öliges, braunes Produkt erhalten, aus dem sich weder destillativ noch durch Sublimation eine reine Verbindung gewinnen ließ. Im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum weist es bei 26.2 ppm (sehr breites Signal mit  $h_{1/2} = 611 \text{ Hz}$ ) und bei 2.4 ppm zwei Signale im Verhältnis 6:1 auf. Danach liegen zwei Verbindungen nebeneinander vor, von denen das Hauptprodukt Bor der KZ = 3 enthält. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum findet man für das Hauptprodukt Signale bei 6.14 und 8.02 ppm, die wir den Protonen H5 und H6 zuordnen. Im Vergleich mit 1.3-Bis-O-diazaborolidinyluracil 50, liegen hier schwächer abgeschirmte Protonen vor, vergleichbar mit dem 2.4-Bis-O-trimethylsilyluracil 46. Dementsprechend dürfte dieser Verbindung die Konstitution 53 zukommen.



Die H5- und H6-Protonen der zweiten, in geringerer Menge vorhandenen Verbindung mit vierfachkoordiniertem Bor liegen dagegen sogar bei noch etwas höherem Feld als in 50. Der sehr

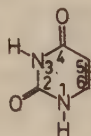
hohe Schmelzpunkt läßt wieder Oligomerenbildung, diesmal des 1.3-substituierten Uracils 54 vermuten.



Die Methyl- und Methylenprotonen bilden breite Multipletts, da erstens zwei Verbindungen, 53 und 54 vorliegen und außerdem die Protonen der Diaminoborylgruppen untereinander nicht diastereotop sind. Die Verschiebungen der Ringkohlenstoffe von 53 ( $\Delta\delta$  max. = 3.4 ppm) weichen ebenso wie die der Ringprotonen kaum von denen von 46 ab. Nur C6 erscheint stark zu hohem Feld verschoben um 16.0 ppm u.U. durch Wechselwirkung mit den Aminresten an den Boratomen (Daten s. Tabelle 12, S.82). Das IR-Spektrum des Gemisches aus 53 und 54 weist nur eine sehr schwache Bande im Bereich der Carbonylschwingung bei  $1691\text{ cm}^{-1}$  auf und bestätigt damit das oben Gesagte.

Tabelle 12:  $^1\text{H}$ -,  $^{11}\text{B}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{14}\text{N}$ -NMR-Daten von Uracil, 46, 49, 51/52 und 53/54 (in ppm). Numerierung von

Uracil:

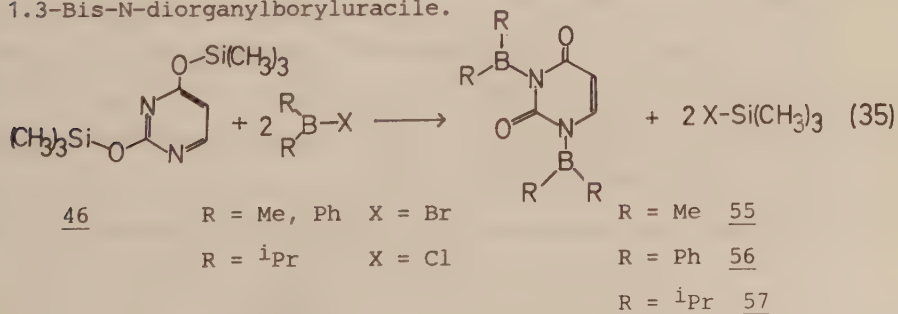


|                      | Uracil                                                                                                                           | 51/52                                    | IM                   | <u>46</u> | <u>49</u> | IM                | 53/54 | IM                            |
|----------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------|----------------------|-----------|-----------|-------------------|-------|-------------------------------|
| $^1\text{H}$ -NMR    | H1<br>10.83 s<br>H3<br>11.03 s<br>H5<br>5.52 dda) 5.90e) + 4.87 df)<br>H6<br>7.45 ddb) 7.66e) + 6.57 df)<br>CH3<br>1.79 m<br>CH2 |                                          | d <sub>6</sub> -DMSO | <u>46</u> | <u>49</u> | CDCl <sub>3</sub> |       | C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> |
| $^{13}\text{C}$ -NMR | C2<br>152.7 s<br>C4<br>165.2 s<br>C5<br>100.9 dc)<br>C6<br>143.0 dd)<br>CH3<br>CH2                                               | (163)<br>(172)<br>(103)<br>(144)<br>(35) | d <sub>6</sub> -DMSO |           |           | CDCl <sub>3</sub> |       | C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> |
| $^{11}\text{B}$ -NMR |                                                                                                                                  | 27.7<br>2.2g) 76%                        | d <sub>6</sub> -DMSO |           |           | CDCl <sub>3</sub> |       | C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> |
| $^{14}\text{N}$ -NMR |                                                                                                                                  |                                          |                      | -151      |           | CDCl <sub>3</sub> |       |                               |

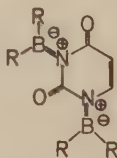
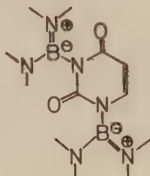
- a)  $3J(^1\text{H}_\text{C}^1\text{H}_\text{C}) = 7.4 \text{ Hz}$ ,  $4J(^1\text{H}_\text{N}^1\text{H}_\text{C}) = 1.5 \text{ Hz}$ ; b)  $3J(^1\text{H}_\text{C}^1\text{H}_\text{C}) = 7.5 \text{ Hz}$ ,  $3J(^1\text{H}_\text{N}^1\text{H}_\text{C}) = 5.1 \text{ Hz}$ ; c)  $1J(^{13}\text{C}^1\text{H}) = 176.5 \text{ Hz}$ ;  
d)  $1J(^{13}\text{C}^1\text{H}) = 180.5 \text{ Hz}$ ; e) breit; f)  $3J(^1\text{H}^1\text{H}) = 7.8 \text{ Hz}$ ; g)  $h_{1/2} = 348 \text{ Hz}$ ; h)  $3J(^1\text{H}^1\text{H}) = 5.5 \text{ Hz}$ ;  
i)  $3J(^{13}\text{C}^1\text{H}) = 14.7 \text{ Hz}$ ; k)  $2J(^{13}\text{C}^1\text{H}) = 9.8 \text{ Hz}$ ; l)  $1J(^{13}\text{C}^1\text{H}) = 170.9 \text{ Hz}$ ,  $2J(^{13}\text{C}^1\text{H}) = 7.3 \text{ Hz}$ ;  
m)  $1J(^{13}\text{C}^1\text{H}) = 179.4 \text{ Hz}$ ,  $2J(^{13}\text{C}^1\text{H}) = 3.1 \text{ Hz}$ ; n)  $1J(^{13}\text{C}^1\text{H}) = 119 \text{ Hz}$ ,  $1J(^{29}\text{Si}^{13}\text{C}) = 60.4 \text{ Hz}$ ; o)  $h_{1/2} = 1368 \text{ Hz}$ ;  
p)  $3J(^1\text{H}^1\text{H}) = 7.8 \text{ Hz}$ ; q)  $h_{1/2} = 246 \text{ Hz}$ ; r)  $3J(^1\text{H}^1\text{H}) = 5.4 \text{ Hz}$ ; s)  $3J(^1\text{H}^1\text{H}) = 7.0 \text{ Hz}$ ; t)  $h_{1/2} = 611 \text{ Hz}$ ;  
u)  $h_{1/2} = 255 \text{ Hz}$ ;

### 1.2.2. Mit Dialkyl- und Diarylborhalogeniden

Dimethylborbromid und Diphenylborbromid liefern bei der Umsetzung mit 2.4-Bis-O-trimethylsilyluracil 46 in Hexan farblose Feststoffe, die schon bei RT aus der Reaktionslösung ausfallen. Erhitzen zum Rückfluß ist aber für vollständige Umsetzung erforderlich. Die Feststoffe konnten, da sie in organischen Lösungsmitteln sehr schlecht löslich sind, weder durch Umkristallisation noch durch Sublimation gereinigt werden. Im Gegensatz dazu ist das mit Diisopropylborchlorid erhaltene, äußerst hydrolyseempfindliche 57 leicht löslich und sublimierbar. Alle drei Verbindungen 55, 56 und 57 zeigen im IR-Spektrum (Abb.9, S.88) breite, mittelstarke Banden im Bereich der Carbonylschwingung (55:  $\nu(\text{C=O}) = 1705 \text{ cm}^{-1}$ , 56:  $\nu(\text{C=O}) = 1721 \text{ cm}^{-1}$ , 57:  $\nu(\text{C=O}) = 1715 \text{ cm}^{-1}$ , Uracil:  $\nu(\text{C=O}) = 1711/1640 \text{ cm}^{-1}$ ). Die  $^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$ -Valenzschwingung wird starken Banden bei  $1610/1540 \text{ cm}^{-1}$  (55),  $1608/1550 \text{ cm}^{-1}$  (56) und  $1621/1575 \text{ cm}^{-1}$  (57) zugeordnet, wobei die Signale  $>1600 \text{ cm}^{-1}$  von der Valenzschwingung der C=C-Doppelbindung überlagert sind. Unabhängig vom räumlichen Anspruch der Organylreste am Bor erhält man also nur 1.3-Bis-N-diorganylboryluracile.



Das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signal der Methylverbindung 55 liegt in  $\text{CDCl}_3$  bei 54.0 ppm und in  $d_6$ -DMSO bei 11.8 ppm, das des Phenylderivats 56 in  $\text{CDCl}_3/\text{C}_6\text{D}_6$  bei 45.5 ppm und in  $d_6$ -DMSO bei 8.9 ppm. Hieraus ist ersichtlich, daß  $d_6$ -DMSO, in dem sich 55 und 56 relativ gut lösen, ungeeignet ist zur Bestimmung der  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signallagen der monomeren Verbindungen, da es mit den darin enthaltenen Boratomen koordinative Bindungen (B-O) eingeht. 1.3-Bis-N-diisopropylboryluracil 57 hat, gelöst in  $\text{CDCl}_3$ , eine  $^{11}\text{B}$ -chemische Verschiebung von 52.2 ppm. Die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Daten liegen für eine  $\text{NBC}_2$ -Struktureinheit zwar bei relativ tiefem Feld (s. Vergleichsdaten in 2.1.6., S.41), aber der Uracilring hat durch die Carbonylgruppen und die Amidmesomerie, in die die Stickstoffatome einbezogen werden, eine entschirmende Wirkung. In den  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren - bei den verunreinigten 55 und 56 wurden jeweils nur die Hauptsignale ausgewertet - sind in allen Fällen die Uracilprotonen bzw. Uracilkohlenstoffe, verglichen mit Uracil, stark zu tiefem Feld verschoben und unterscheiden sich nur geringfügig von denen des O-substituierten 2.4-Bis-O-trimethylsilyluracils 46 (Spektroskopische Daten s. Tabelle 13). In den Bis(diorganylamino)borylsubstituierten Uracilen besteht die Möglichkeit, den Elektronenmangel am Bor durch  $p_\pi - p_\pi$ -Wechselwirkung mit den freien Elektronenpaaren der Stickstoffatome außerhalb des Rings auszugleichen. Die Boratome der Diorganylboryluracile können dagegen elektronische Absättigung nur mit den freien Elektronenpaaren der Uracilstickstoffatome erreichen, z.B.:



Dadurch wird dem Uracilring durch mesomere Effekte Elektronendichte entzogen und Vergleiche mit Uracil bzw. 2.4-Bis-O-trimethylsilyluracil 46 können nicht mehr getroffen werden. Das  $^{14}\text{N}$ -NMR-Signal bei -186 ppm von 57 erhärtet weiter die B-N-Verknüpfung mit dem Uracilgerüst (s. 1.1.)<sup>68</sup>).

Die Massenspektren von 56 und 57 weisen beide keinen Molekülpeak auf. Bei 56 ( $m/e = 440$ ) ist das Bruchstück mit der größten Masse ( $m/e = 346/11\%$ ) durch Rekombination entstandenes  $(\text{Ph}_2\text{B})_2\text{O}$ . Das Fragment  $m/e = 312$  wurde durch Abspaltung von  $\text{C}_6\text{H}_5$  und  $\text{C}_4\text{H}_3$  aus 56 gebildet. 57 ( $m/e = 304$ ) liefert nach Verlust einer Di(isopropyl)oxyborylgruppe ein Teilchen mit  $m/e = 191$ . Das intensivste Signal ist bei 56  $\text{C}_6\text{H}_6$  ( $m/e = 78$ ) und bei 57  $\text{C}_3\text{H}_5$  ( $m/e = 41$ ).

Tabelle 13:  $^1\text{H}$ -,  $^{11}\text{B}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{14}\text{N}$ -NMR-Daten von 46, 55, 56 und 57 (in ppm).

|                      |  | <u>57</u><br>R = Ph | LM                    | <u>55</u><br>R = Me          | <u>56</u><br>R = Ph          | Uracil                 | LM                   |
|----------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|-----------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------|----------------------|
| $^1\text{H}$ -NMR    | H1                                                                                  | 46                  | CDCl <sub>3</sub>     |                              |                              | 10.83 s                | d <sub>6</sub> -DMSO |
|                      | H3                                                                                  |                     |                       |                              |                              | 11.03 s                |                      |
|                      | H5                                                                                  | 6.24 da)            | 6.51 dh)              | 6.37 m <sup>l</sup> )        | (überlagert)                 | 5.52 ddq)              |                      |
|                      | H6                                                                                  | 8.14 da)            | 8.09 dh)              | 8.09 m <sup>l</sup> )        | 8.00                         | 7.45 dd <sup>r</sup> ) |                      |
|                      | CH <sub>3</sub>                                                                     | 0.32 s              | 0.88 m <sup>l</sup> ) | 0.04 m <sup>l</sup> )        |                              |                        |                      |
|                      | CH                                                                                  |                     | 1.27 s                |                              |                              |                        |                      |
| $^{13}\text{C}$ -NMR | Ph                                                                                  |                     |                       |                              | 7.33 - 7.17                  |                        | d <sub>6</sub> -DMSO |
|                      | C2                                                                                  | 163.4 db)           | 164.1 dk)             | 160.8*                       | 164.5*                       | 152.7 s                |                      |
|                      | C4                                                                                  | 170.0 dc)           | 170.9 dl)             | 173.0                        | 172.3                        | 165.2 s                |                      |
|                      | C5                                                                                  | 104.3 ddd)          | 102.7 dm)             | 103.2                        | 99.0                         | 100.9 ds)              |                      |
|                      | C6                                                                                  | 159.8 dde)          | 154.8 dn)             | 147.5                        | 157.9                        | 143.0 dt)              |                      |
|                      | CH <sub>3</sub>                                                                     | 0.3 qf)             | 17.3 q                | 8.8 + 7.6                    |                              |                        |                      |
|                      | CH                                                                                  |                     | 18.2 <sup>l</sup> )   |                              |                              |                        |                      |
|                      | BC                                                                                  |                     |                       |                              | 149.4 m                      |                        |                      |
|                      | C-o                                                                                 |                     |                       |                              | 131.7 m                      |                        |                      |
|                      | C-p                                                                                 |                     |                       |                              | 127.1 m                      |                        |                      |
| $^{14}\text{N}$ -NMR | C-m                                                                                 | -151g)              | CDCl <sub>3</sub>     |                              |                              |                        | d <sub>6</sub> -DMSO |
| $^{11}\text{B}$ -NMR |                                                                                     |                     | CDCl <sub>3</sub>     | 11.8 <sup>l</sup> )          | 8.9 <sup>l</sup> )           |                        |                      |
|                      |                                                                                     |                     |                       | (54.0 in CDCl <sub>3</sub> ) | (45.5 in CDCl <sub>3</sub> ) |                        |                      |

a)  $3J(^1\text{H}^1\text{H}) = 5.5 \text{ Hz}$ ; b)  $3J(^{13}\text{C}^1\text{H}) = 14.7 \text{ Hz}$ ; c)  $2J(^{13}\text{C}^1\text{H}) = 9.8 \text{ Hz}$ ; d)  $1J(^{13}\text{C}^1\text{H}) = 170.9 \text{ Hz}$ ;  $2J(^{13}\text{C}^1\text{H}) = 7.3 \text{ Hz}$ ;  
e)  $1J(^{13}\text{C}^1\text{H}) = 179.4 \text{ Hz}$ ;  $2J(^{13}\text{C}^1\text{H}) = 3.1 \text{ Hz}$ ; f)  $1J(^{13}\text{C}^1\text{H}) = 119.0 \text{ Hz}$ ;  $1J(^{29}\text{Si}^{13}\text{C}) = 60.4 \text{ Hz}$ ;  
g)  $1J(^{13}\text{C}^1\text{H}) = 174.0 \text{ Hz}$ ; h)  $3J(^1\text{H}^1\text{H}) = 6.6 \text{ Hz}$ ; i) breit k)  $3J(^{13}\text{C}^1\text{H}) = 10.4 \text{ Hz}$ ; l)  $2J(^{13}\text{C}^1\text{H}) = 10.4 \text{ Hz}$ ;  
m)  $1J(^{13}\text{C}^1\text{H}) = 174.0 \text{ Hz}$ ; n)  $1J(^{13}\text{C}^1\text{H}) = 176.0 \text{ Hz}$ ; o)  $h_{1/2} = 1037 \text{ Hz}$ ; p)  $h_{1/2} = 157 \text{ Hz}$ ; q)  $3J(^1\text{H}^1\text{H}) = 7.4 \text{ Hz}$ ;  
4)  $1J(^1\text{H}^1\text{H}) = 1.5 \text{ Hz}$ ; r)  $3J(^1\text{H}^1\text{H}) = 7.5 \text{ Hz}$ ;  $3J(^1\text{H}^1\text{H}) = 5.1 \text{ Hz}$ ; s)  $1J(^{13}\text{C}^1\text{H}) = 176.5 \text{ Hz}$ ;  
t)  $1J(^{13}\text{C}^1\text{H}) = 180.5 \text{ Hz}$ ; \*Hauptsignale, alle Signale breit

### 1.2.3. Mit B-Methoxy-9-borabicyclo[3.3.1]nonan

Die Umsetzung wurde in Hexan bei RT durchgeführt. Im Laufe von zwei Tagen fiel ein farbloser Niederschlag aus. In der Reaktionslösung konnte  $\text{Me}_3\text{SiOMe}$  nachgewiesen werden, entsprechend einer Substitutionsreaktion nach (36):

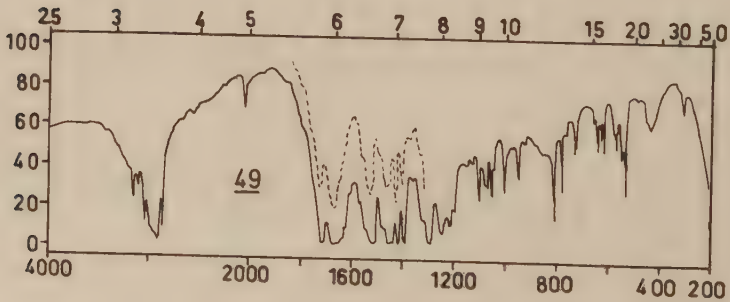
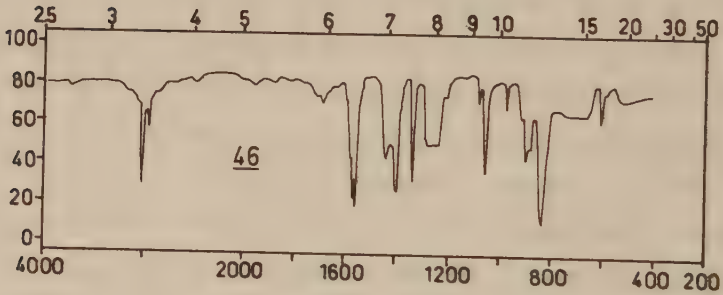
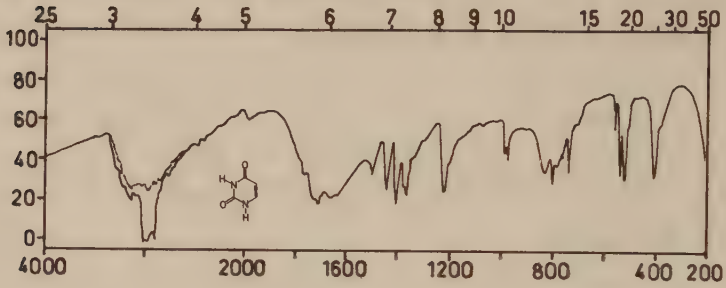


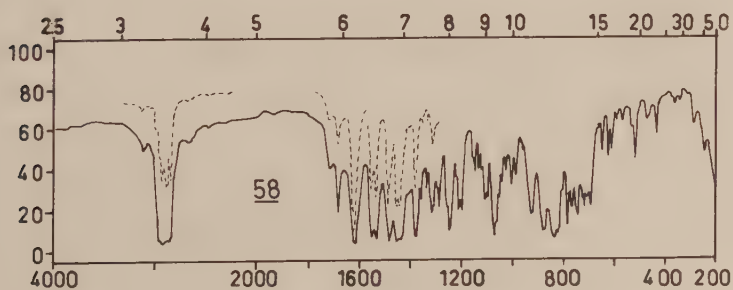
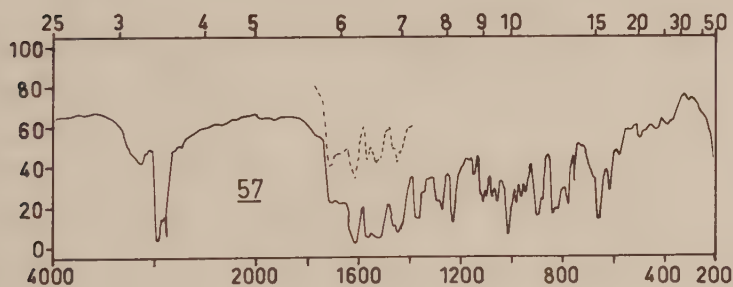
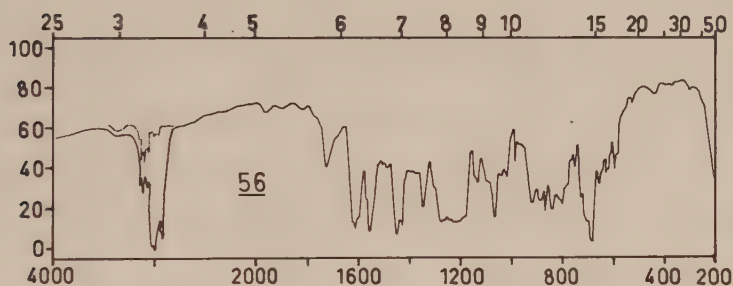
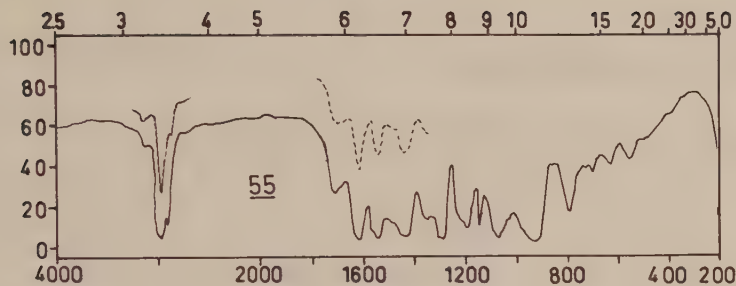
46

58

Der isolierte Feststoff zeigt im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum (nur teilweise gelöst in  $\text{CDCl}_3/\text{DMSO}$ ) ein Signal bei 56.6 ppm. Diese Verschiebung ist vergleichbar mit der von 9-BBN-OMe (56.3 ppm in  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) und spricht für B-O-Verknüpfung. Die Abwesenheit einer breiten Carbonylschwingungsbande im IR-Spektrum (Abb.9, S.88) im Bereich um  $1700\text{ cm}^{-1}$  deutet ebenfalls auf ein 2.4-substituiertes, monomeres Uracilderivat 58. Die Löslichkeit der Verbindung ist allerdings so gering, daß keine  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren aufgenommen und damit der Befund bestätigt werden konnte.

1.2.4. IR-Spektren von 46 (kapillar in Substanz), Uracil, 49,  
55, 56, 57 und 58 (Nujol/Hostaflon), Abb.9





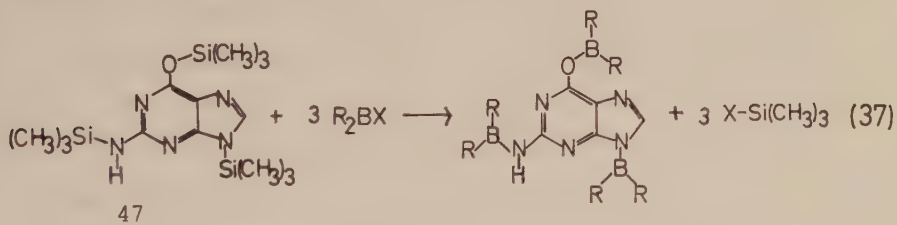
#### 1.2.5. Zusammenfassung

Sterische Gründe dürften dafür verantwortlich sein, daß beim Einsatz der Diazaborolidin- und Bis(dimethylamino)gruppe am Bor 1.3-substituierte monomere Uracilderivate entstehen, während die räumlich wesentlich anspruchsvolleren Diethylaminogruppen am Bor hauptsächlich zum 2.4-substituierten monomeren Uracilderivat führen, in dem die Borylgruppen einen größeren Abstand zum Sechsring und damit mehr Platz haben. Elektronische Faktoren leiten dagegen die Orientierung der Dialkylboryl- bzw. Diarylborylreste am Uracilring. Sie binden am Stickstoff, der zu einer effektiven Rückbindung zum Bor fähig ist und führen damit zu 1.3-substituierten monomeren Uracilen.

## 2.1. Umsetzungen von 2.6.9-Tris-N,N',O-trimethylsilylguanin, 47

Als Vertreter der Purinbasen mit einer Lactam-Funktion wurde Guanin bzw. wegen dessen schlechter Löslichkeit das tris-trimethylsilylsubstituierte Derivat 47 gewählt.

In der Reaktivität der einzelnen Si-N- bzw. Si-O-Bindungen von 47 sind keine großen Unterschiede, die zu mono- oder diborylsubstituierten Produkten führen könnten, zu erwarten. Um einheitliche Produkte zu erhalten, wurde daher in allen Fällen mit drei Mol  $R_2BX$  ( $R = [N\{Me\}-CH_2-]$ ,  $^iPr$ ,  $X = Cl$ ;  $R_2 = 9-BBN$ ,  $X = OMe$ ) je ein Mol 47 umgesetzt. Dennoch war es aber nicht möglich, nach (37) ein einheitliches triborylsubstituiertes Guaninderivat darzustellen.



2-Chlor-1.3-dimethyl-1.3.2-diazaborolidin und 47 wurden bei RT in Methylenchlorid vorgelegt. Durch Abdestillieren des LM sollte die Abspaltung des flüchtigen  $Me_3SiCl$  gefördert werden. Da das Reaktionsgemisch aber nur Ausgangsverbindungen enthielt, wurde es in Substanz 22 h lang auf  $130^\circ C$  erhitzt. Der dunkelbraune, in organischen Lösungsmitteln schlecht lösliche Feststoff, der nicht sublimierbar war, zeigt im  $^{11}B$ -NMR-Spektrum drei Signale bei 27.7 und  $9.0 + 5.5$  ppm im Verhältnis 5:2.

Diisopropylborchlorid wurde bei  $-50^\circ C$  mit 47 in Methylenchlorid umgesetzt. Nach Rückflußkochen für 9 h enthielt die Reaktionslösung kein Bor mehr; ein farbloser Feststoff wurde isoliert.

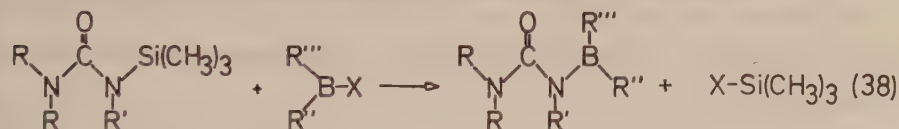
Im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum beobachtet man neben einem Signal bei 34.8 ppm ein weiteres im Bereich des vierfach koordinierten Bors bei 6.6 ppm.

Die Umsetzung mit 9-BBN-OMe erfolgte bei RT in Hexan. Dabei bildete sich eine geleeartige Masse. Nach dem Abziehen des LM blieb ein hellgelber Feststoff zurück, der sich weder in polaren noch in unpolaren organischen LM löste und daher nicht weiter untersucht werden konnte.

### III. Umsetzungen von N,N'-Bis(trimethylsilyl)harnstoff mit Boranen

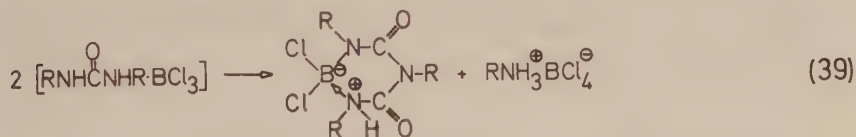
#### 1.1. Einleitung

N,N,N'-Triorganylharnstoffe reagieren nach (38) mit Organylborthalogeniden zu monomeren Ureidoboranen<sup>70</sup>).

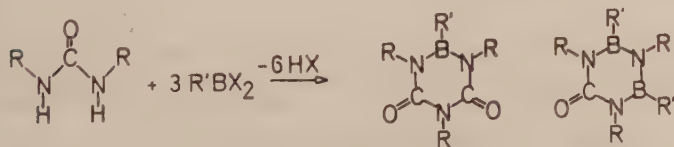


Ebenfalls zu monomeren Ureidoboranen führt die Umsetzung von N,N,N'-Triorganylharnstoff mit n-Butyllithium und anschließend mit Dimethylborbromid<sup>71</sup>).

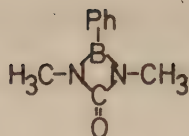
N,N'-Diorganylharnstoffe bilden mit Bortrihalogeniden Addukte, die sich nach (39) "disproportionieren"<sup>72</sup>):



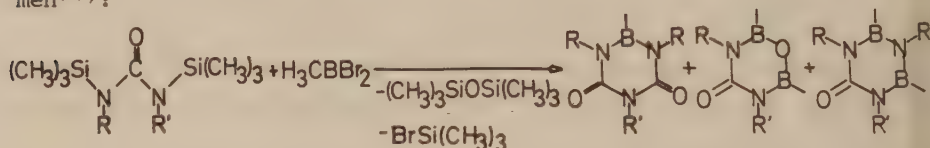
Bei der Umsetzung mit Organylborthalogeniden liefern die N,N'-Diorganylharnstoffe als Hauptprodukte Dihydro-1.3.5.2-triazaborin-4.6(1H,5H)-dione und Tetrahydro-1.3.5.2.4-triazadiborin-6(1H)-one<sup>73</sup>):



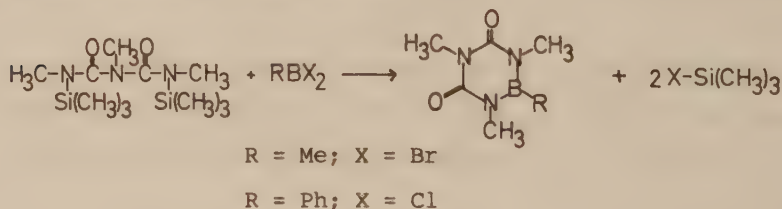
Für R = Me und R' = Ph konnte massenspektrometrisch ein 1.3-Dimethyl-2-phenyl-1.3.2-diazaboretidin-4-on nachgewiesen werden:



Der Versuch, aus N,N'-Diorganyl-N,N'-bis(trimethylsilyl)harnstoffen und Methylbordibromid gezielt 1.3.2-Diazaboretidin-4-one zu synthetisieren, führt u.a. über die Bildung und Einschlebung von Isocyanat zu den nachstehend aufgeführten Sechsringsystemen<sup>71)</sup>:



N,N',N''-Trimethyl-N,N''-bis(trimethylsilyl)biuret reagiert dagegen mit Organylborhalogeniden erwartungsgemäß zu einem Dihydro-1.3.5.2-triazaborin-4.6(1H,5H)-dion-Derivat<sup>71)</sup>, einem azaborologen substituierten Uracil:



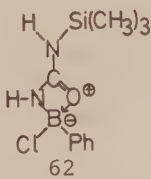
Azaborologe 2-Organyl-1.2-azaborauracile erhält man auch bei der Umsetzung von unsubstituiertem Biuret und N,N',N''-Triorganylbiuret mit Bis(dimethylamino)organylboranen<sup>74)</sup>:



Im Folgenden wird untersucht, ob N,N'-Bis(trimethylsilyl)harnstoff 60 bei der Reaktion mit Bordihalogeniden, die einen größeren Organylrest wie die Phenylgruppe oder einen sperrigen Aminorest, wie die 2.2.6.6-Tetramethylpiperidinogruppe, tragen, zu 1.3.2-Diazaboretidin-4-onen 61 reagiert.

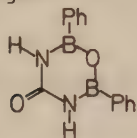
## 1.2. Mit Phenylbordichlorid

Die Umsetzung wurde in Hexan bzw. Benzol bei RT durchgeführt. In beiden Fällen hatte das Phenylbordichlorid vollständig abgereagert. Man erhielt einen äußerst schwerlöslichen farblosen Festkörper mit einer  $^{11}\text{B}$ -chemischen Verschiebung in DMSO bei  $-0.4$  ppm. Das Signal ist außerordentlich breit mit  $h_{1/2} = 2381$  Hz. Der hohe Schmelzpunkt des Feststoffs und die Vierfachkoordination am Bor lassen auf ein salzartiges Produkt schließen. Es konnte aber nicht ermittelt werden, ob ein Produktgemisch vorliegt oder eine einheitliche Verbindung. Die analytischen Daten deuten auf eine Verbindung  $(\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{BClN}_2\text{OSi})_n$ , z.B. 62 hin:

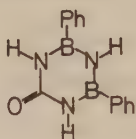


Im IR-Spektrum von 62 findet man eine breite Bande bei  $3150 - 3440 \text{ cm}^{-1}$  für die NH-Valenzschwingung und im Bereich der Carbonylschwingung zwei Signale, ein starkes bei  $1650 \text{ cm}^{-1}$  und ein schwaches bei  $1740 \text{ cm}^{-1}$ . Aufgrund der schlechten Löslichkeit konnten keine NMR-Spektren aufgenommen werden, um den Strukturvorschlag 62 abzusichern. Sechsringe, wie sie W. Ma-

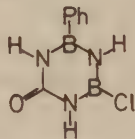
ringele bei der Umsetzung von N,N'-Diorganyl-N,N'-bis(trimethylsilyl)harnstoffen erhielt<sup>71)</sup> (s.S.94), können im vorliegenden Fall nur massenspektrometrisch nachgewiesen werden. Das Hauptprodukt ist wegen seiner Schwerflüchtigkeit im Massenspektrum nicht nachzuweisen. Man findet Peaks für folgende Ringe:



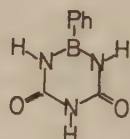
m/e = 250/52%



m/e = 249/46%



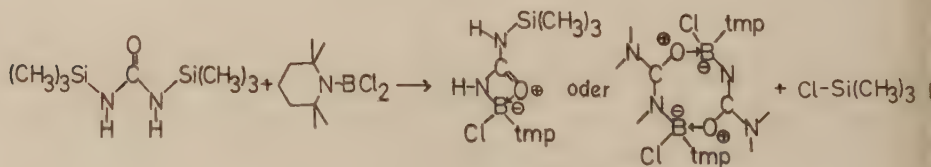
m/e = 207/9%



m/e = 189/5%

### 1.3. Mit 2.2.6.6-Tetramethylpiperidinobordichlorid

Der Ersatz der Organylgruppe durch eine Aminogruppe sollte das Boratom durch Rückbindung vom Stickstoff stabilisieren und so die für 62 angenommene Adduktstufe verhindern. Die Reaktion in Hexan, bei der 3 h unter Rückfluß erhitzt wurde, bis keine Ausgangsverbindung mehr in der Reaktionslösung nachgewiesen werden konnte, führt trotzdem nur zur Abspaltung von einem Molekül Me<sub>3</sub>SiCl.



60

63

64

Das Reaktionsprodukt fällt als farbloser, schwerlöslicher, hochschmelzender Feststoff an und konnte nur unzureichend spektroskopisch untersucht werden. Die analytischen Daten sprechen für ein Produkt der Zusammensetzung  $(C_{13}H_{29}BClN_3OSi)_n$  (63 oder 64). Sein Signal im  $^{11}B$ -NMR-Spektrum (in DMSO) bei  $-1.0$  ppm liegt im Bereich des vierfachkoordinierten Bors und steht damit in Übereinstimmung mit den Strukturvorschlägen. Im  $^1H$ -NMR-Spektrum sind die chemischen Verschiebungen der Protonen des tmp-Rings im Vergleich zu  $tmpBCl_2$  unverändert, während die Stickstoff-gebundenen Wasserstoffatome stark zu tiefem Feld verschoben werden. Das Auftreten von zwei breiten Signalen im Verhältnis 1:1 für die Protonen der  $SiMe_3$ -Gruppe könnte durch das Vorliegen zweier tautomerer Formen verursacht werden. Auch der N,N'-Bis(trimethylsilyl)harnstoff 60 unterliegt einer silatropen Umlagerung <sup>75</sup>). Allerdings erfolgt hier die Umwandlung von der Amidform in die Imidform so schnell, daß nur ein gemitteltes Signal für die  $SiMe_3$ -Protonen auftritt. Die beiden Signale für den Carbonylkohlenstoff werden so breit, daß sie im  $^{13}C$ -NMR-Spektrum nicht mehr beobachtet werden können. Auch im IR-Spektrum (Abb.10, S.99) findet man die Carbonylschwingung nur als eine schwache Bande mit einem Maximum bei ca.  $1612\text{ cm}^{-1}$ .

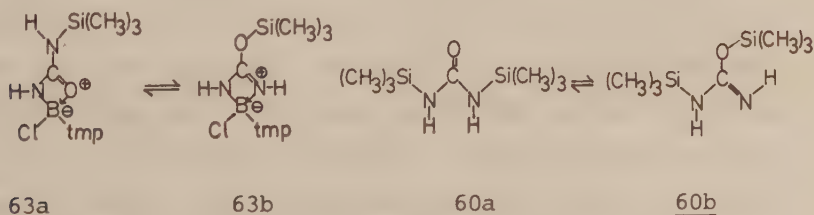


Tabelle 14:  $^1\text{H}$ - und  $^{11}\text{B}$ -NMR-Daten von 63, tmpBCl<sub>2</sub> und 60 (in ppm).

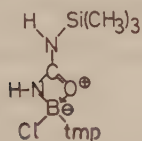
|                      |                                   | <u>63</u>   | LM                   | tmpBCl <sub>2</sub> | LM                              | <u>60</u> | LM                |
|----------------------|-----------------------------------|-------------|----------------------|---------------------|---------------------------------|-----------|-------------------|
| $^1\text{H}$ -NMR    | CH <sub>3</sub>                   | 1.49        | d <sub>6</sub> -DMSO | 1.50 <sup>27)</sup> | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> |           | CDCl <sub>3</sub> |
|                      | CH <sub>2</sub>                   | 1.70        |                      | 1.74 <sup>27)</sup> |                                 |           |                   |
|                      | Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> | 0.26 + 0.21 |                      |                     |                                 | 0.18      |                   |
|                      | NH                                | 8.74        |                      |                     |                                 | 4.17      |                   |
| $^{11}\text{B}$ -NMR |                                   | -1.0        | d <sub>6</sub> -DMSO | 32.8                | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> |           |                   |

Bei Verbindung 63 ist der Carbonylcharakter in keiner der tautomeren Formen besonders ausgeprägt, da man im IR-Spektrum (Abb.10, S.99) eine sehr breite Bande mit einem Maximum bei 1585 cm<sup>-1</sup>, also bei ziemlich tiefen Wellenzahlen findet. Das Spektrum enthält außerdem eine mittelstarke Bande bei 2200 cm<sup>-1</sup> für die N-H-Valenzschwingung der  $\text{>N}^+\text{-H}$ -Gruppe in 63b und eine schwache, breite Bande bei 3420 - 3160 cm<sup>-1</sup> für die N-H-Valenzschwingung der  $\text{>N-H}$ -Gruppe.

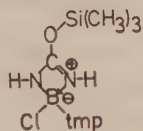
#### 1.4. Zusammenfassung

Mit N,N'-Bis(trimethylsilyl)harnstoff wird sowohl bei der Umsetzung mit Phenylbordichlorid als auch mit 2.2.6.6-Tetramethylpiperidinobordichlorid ein Molekül Me<sub>3</sub>SiCl relativ leicht abgespalten. Vor der Abspaltung des zweiten Moleküls, die wesentlich langsamer ablaufen sollte<sup>76)</sup>, wird eine koordinative Bindung vom Stickstoff oder Sauerstoff zum Boratom ausgebildet. Von den verschiedenen möglichen Vierring- oder Achtringstrukturen, in denen das Boratom vierfach koordiniert vorliegt, ist nur

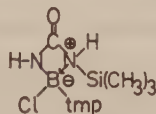
eine, 63c, günstig für eine zweite  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ -Abspaltung. Diese Form 63c liegt aber höchstens in geringen Mengen vor, da man sonst in den IR-Spektren ausgeprägtere Carbonylschwingungsbanden finden müßte. So erklärt sich das Stehenbleiben der Reaktion nach einer 1:1-Umsetzung.



63a

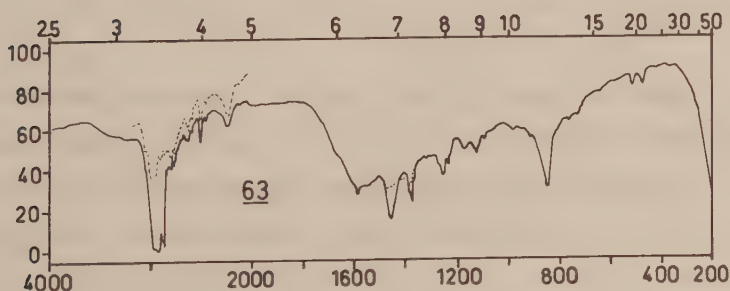
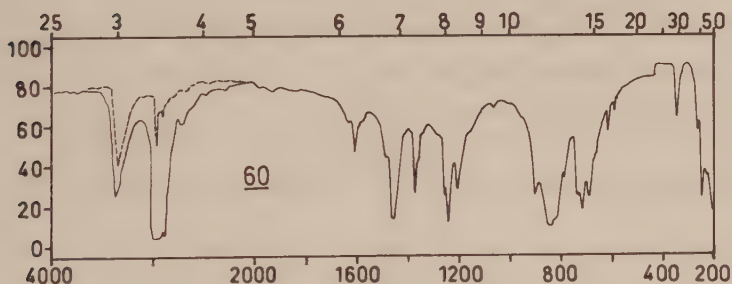


63b



63c

#### 1.5. IR-Spektren von 60 und 63 (Nujol/Hostaflon), Abb.10

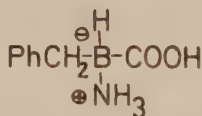


#### IV. Versuche zur Darstellung eines boranalogen Phenylalanins

##### 1.1. Einleitung

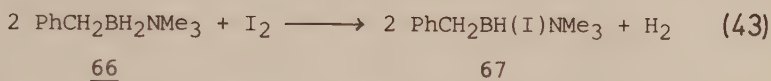
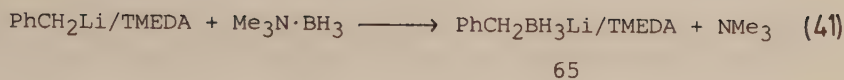
Die Synthese von boranalogen  $\alpha$ -Aminosäuren sowie deren Vorstufen und Derivaten ist von großem Interesse, da sich diese Verbindungen oft als pharmakologisch wirksam erweisen. Die von B.F. Spielvogel und Mitarbeitern dargestellten Amin-carboxyborane (z.B. das Glycinanaloge  $\text{H}_3\text{NBH}_2\text{COOH}$ ), Amin-cyanoborane und verwandte Verbindungen zeigen fiebersenkende, antiarthritische, analgetische, tumorhemmende und hypolipidemische Wirkungen<sup>77)</sup>. So wirkt etwa das Amin-cyanoboran  $\text{H}_3\text{NBH}_2\text{CN}$  antiarthritisch und fieberhemmend<sup>77b)</sup> und das Trimethylamin-carboxyboran  $\text{Me}_3\text{NBH}_2\text{COOH}$ , ein Betainanaloges ( $\text{Me}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COO}^-$ ) hat Antitumor- und hypolipidemische Eigenschaften<sup>77a)</sup>.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, boranalogen Phenylalanin 64 darzustellen.

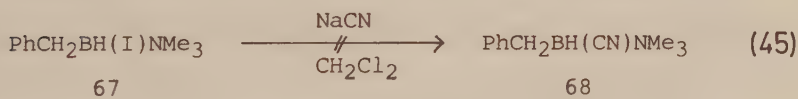
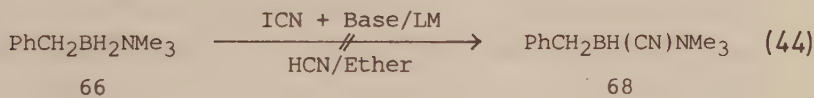


64

Ausgehend von Benzylolithium/TMEDA<sup>78)</sup>, erhält man durch Umsetzung mit  $\text{Me}_3\text{NBH}_3$  das Benzyltrihydridoborat 65. Dieses reagiert mit  $[\text{Me}_3\text{NH}]\text{Cl}$  zu Trimethylamin-benzylboran 66. Trimethylamin-benzylhydridojodoboran 67 entsteht aus 66 und Jod in Toluol bei RT<sup>51)</sup>.



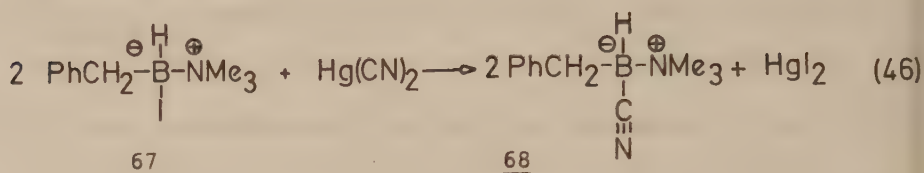
Versuche<sup>51)</sup> zur Darstellung von Trimethylamin-benzylcyanohydridoboran 68 aus Trimethylamin-benzylboran 66 mit ICN und einem Amin (Et<sub>3</sub>N, n-Bu<sub>3</sub>N) als HI-Fänger in verschiedenen LM (Toluol, Toluol/THF, Toluol/Ether, Benzol) oder mit etherischer HCN gelangen nicht. Ebenso wenig ließ sich 68 aus Trimethylamin-benzylhydridojodoboran 67 mit NaCN in Methylenchlorid herstellen<sup>51)</sup>.



#### 1.2. Umsetzungen mit Trimethylamin-benzylhydridojodoboran 67

Die Substitution des Jodidions in 67 durch ein Cyanidion wurde mit einer Reihe von Cyaniden (NaCN, AgCN, Hg(CN)<sub>2</sub>) und in verschiedenen Lösungsmitteln (Toluol, Methylenchlorid) versucht. Sie gelang nur mit Hg(CN)<sub>2</sub> in Toluol und Methylenchlorid. Dabei ist die Reaktion in Toluol vorzuziehen, da dabei das gebildete HgI<sub>2</sub> als Niederschlag ausfällt und leicht von 68 abgetrennt

werden kann, während in Methylenchlorid alle Reaktionsprodukte in Lösung bleiben.



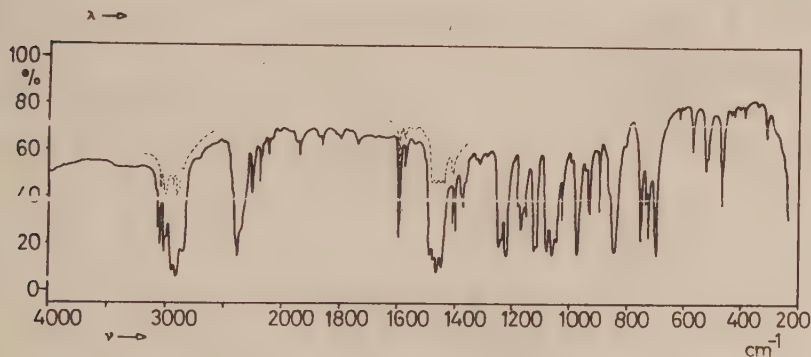
Trimethylamin-benzylcyanohydridoboran 68, das hydrolysestabil und auch unempfindlich gegen verdünnte HCl ist, konnte aus einem H<sub>2</sub>O/MeOH-Gemisch umkristallisiert werden. Man erhielt hellgelbe, nadelförmige Kristalle mit einer <sup>11</sup>B-chemischen Verschiebung von -6.9 ppm, Dublett, <sup>1</sup>J(<sup>11</sup>B<sup>1</sup>H) = 103 Hz (Spektroskopische Daten in Tabelle 15, S.103). Die B-H-Valenzschwingung erscheint im IR-Spektrum (Abb.11, S.103) bei 2390 cm<sup>-1</sup>, die C≡N-Valenzschwingung bei 2260 + 2190 cm<sup>-1</sup> (vgl. z.B. MeNH<sub>2</sub>BH<sub>2</sub>CN: ν(CN) = 2260 + 2200 cm<sup>-1</sup><sup>79</sup>). Das Massenspektrum (70eV) enthält als Signal höchster Masse das Molekül-Ion (m/e = 188, 16%). Der Basispeak m/e = 97 entsteht aus 68 durch Abspaltung der Benzylgruppe. Aus der Intensität des Signals ist zu schließen, daß dieses Bruchstück besonders stabil ist, bzw. daß die labilste Bindung im Molekül 68 die B-C-Bindung zur Benzylgruppe ist. Ein Fragment m/e = 162, das durch Abspaltung der Cyano-Gruppe aus dem Molekül-Ion entsteht, wird im Spektrum nicht gefunden. Die Cyano-Gruppe ist also fest am Bor gebunden.

Tabelle 15:  $^1\text{H}$ -,  $^{11}\text{B}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten von 67 und 68 (in ppm).

|                      |               | <u>67</u>           | LM                       | <u>68</u>            | LM              |
|----------------------|---------------|---------------------|--------------------------|----------------------|-----------------|
| $^1\text{H}$ -NMR    | Ph            | 7.21 m              | $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ | 7.24 - 7.13 m        | $\text{CDCl}_3$ |
|                      | $\text{CH}_3$ | 2.82 s              |                          | 2.64 s               |                 |
|                      | $\text{CH}_2$ | 2.44 m              |                          | 1.98 m               |                 |
| $^{13}\text{C}$ -NMR | CC            |                     |                          | 143.9                | $\text{CDCl}_3$ |
|                      | C-m           |                     |                          | 128.8                |                 |
|                      | C-o           |                     |                          | 128.1                |                 |
|                      | C-p           |                     |                          | 124.1                |                 |
|                      | $\text{CH}_3$ |                     |                          | 51.2                 |                 |
|                      | $\text{CH}_2$ |                     |                          | 25.7                 |                 |
|                      | CN            |                     |                          | 133.5                |                 |
| $^{11}\text{B}$ -NMR |               | 2.8 d <sup>a)</sup> | $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ | -6.9 d <sup>b)</sup> | $\text{CDCl}_3$ |

a)  $^1J(^{11}\text{B}^1\text{H}) = 127 \text{ Hz}$ ; b)  $^1J(^{11}\text{B}^1\text{H}) = 103 \text{ Hz}$

Abb.11: IR-Spektrum von 68 (Nujol/Hostaflon)



### 1.3. Röntgenstrukturanalyse von Trimethylamin-benzylcyanohydridoboran 68<sup>80)</sup>

68 kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe  $P2_12_12_1$  mit vier Molekülen pro Elementarzelle. Abb.12 zeigt den ORTEP-Plot und die Elementarzelle von 68. In Tabelle 16 und 17 sind die wichtigsten Bindungslängen und -winkel aufgeführt. Das Boratom liegt in 68 vierfach koordiniert vor und ist von seinen Substituenten nahezu tetraedrisch umgeben. Die Bindung zum Benzylkohlenstoff C2 ist mit 162.1(3) pm relativ lang, die zum Cyanokohlenstoff C1 mit 158.6(4) pm erwartungsgemäß wesentlich kürzer. An der Bindungslänge zum Aminstickstoff (162.2(3) pm), die länger ist als eine Einfachbindung (Summe der van der Waalsradien: 156 pm), erkennt man, daß es sich bei 68 um ein Addukt handelt (vgl. z.B. die Addukte  $\text{Me}_3\text{NBCl}_3$ : B-N = 160.9(6) pm<sup>81)</sup>;  $\text{Me}_3\text{NBCl}_2\text{N}(\text{SCF}_3)_2$ : B-N = 163 pm<sup>82)</sup>). Die C-N-Bindungslänge der Cyanogruppe ist mit 115.1(4) pm sehr kurz und entspricht ihrem Dreifachbindungscharakter. Die fast lineare Anordnung von B-C $\equiv$ N mit einem Bindungswinkel B-C-N = 177.7(3)° bestätigt die sp-Hybridisierung des Cyanokohlenstoffs (vgl.  $\text{H}_3\text{NBH}_2\text{CN}$ : B-C = 158.9(3) pm, C-N = 114.1(3) pm,  $\angle$  BCN = 179.6°<sup>83)</sup>).

Tabelle 16:

Bindungslängen in 68 (in pm)

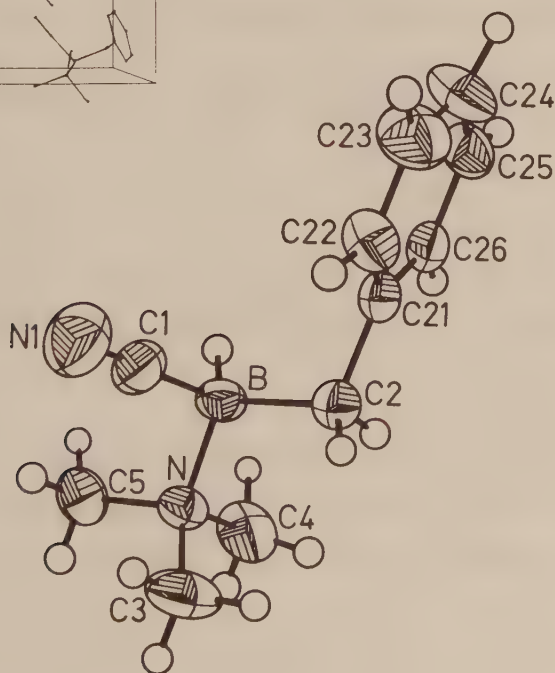
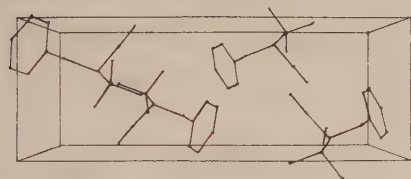
|     |      |           |
|-----|------|-----------|
| B   | -N   | 162.2(3)  |
| B   | -C2  | 162.1(3)  |
| B   | -C1  | 158.6(4)  |
| B   | -H   | 113.3(21) |
| N1  | -C1  | 115.1(4)  |
| N   | -C3  | 149.3(4)  |
| N   | -C4  | 149.0(3)  |
| N   | -C5  | 149.6(3)  |
| C2  | -C21 | 151.4(3)  |
| C21 | -C22 | 138.5(4)  |
| C22 | -C23 | 137.7(4)  |
| C23 | -C24 | 137.0(4)  |
| C24 | -C25 | 135.7(4)  |
| C25 | -C26 | 138.9(3)  |
| C21 | -C26 | 139.2(3)  |

Tabelle 17:

Bindungswinkel in 68 (in °)

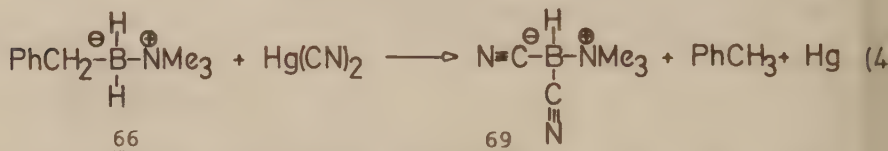
|    |      |      |           |
|----|------|------|-----------|
| B  | -N   | -C3  | 112.1(2)  |
| N  | -B   | -C1  | 107.1(2)  |
| C1 | -B   | -C2  | 109.5(2)  |
| B  | -C2  | -C21 | 111.7(2)  |
| C2 | -C21 | -C26 | 120.9(2)  |
| B  | -N   | -C4  | 109.7(2)  |
| B  | -N   | -C5  | 110.5(2)  |
| C4 | -N   | -C5  | 106.7(2)  |
| N  | -B   | -C2  | 113.2(2)  |
| N1 | -C1  | -B   | 177.7(3)  |
| N  | -B   | -H   | 104.1(10) |
| C1 | -B   | -H   | 111.1(10) |
| C2 | -B   | -H   | 111.6(9)  |

Abb.12: ORTEP-Plot und Elementarzelle von 68



#### 1.4. Umsetzungen mit Trimethylamin-benzylboran, 66

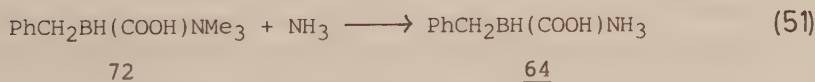
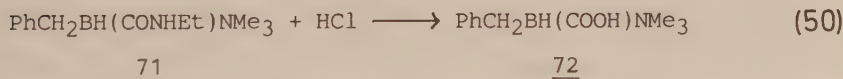
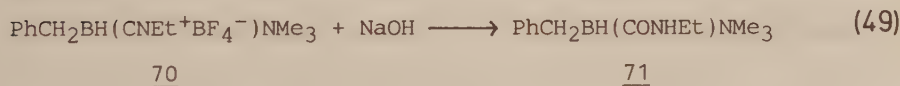
Schon bei der Umsetzung von Trimethylamin-benzylhydridoiodoboran 67 mit  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  fiel zu etwa 10% ein Nebenprodukt mit  $\delta^{11}\text{B} = -30.9$  ppm, d,  $^1\text{J}(^{11}\text{B}^1\text{H}) = 113$  Hz an. Auch eine Wiederholung der Reaktion (44) von 66 mit  $\text{ICN}$  und Trimethylamin in siedendem Toluol führt zum Trimethylamin-benzylcyanohydridoboran 68 neben geringen Mengen einer weiteren Verbindung mit  $\delta^{11}\text{B} = -31.0$  ppm. Nach Lage und Multiplizität des Signals im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum handelt es sich um vierfach koordiniertes Bor mit einem H-Atom als Substituenten. Es könnte sich daher um das Trimethylamin-dicyanohydridoboran 69 handeln und ein möglicher Reaktionsweg zu 69 ist die Redox-Reaktion von Trimethylamin-benzylboran 66 mit  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  im Mol-Verhältnis 1:1 nach Gleichung (47):



Der Versuch wurde in Toluol durchgeführt, und nach 5  $1/2$  h Erhitzen unter Rückfluß war Quecksilber quantitativ freigesetzt worden. Die Reaktionslösung, die ein Produktgemisch aus 66 ( $\delta^{11}\text{B} = -1.2$  ppm, m), 68 ( $\delta^{11}\text{B} = -7.0$  ppm, d) und 69 ( $\delta^{11}\text{B} = -30.0$  ppm, d) etwa im Verhältnis 1:2:2 enthielt, wurde wässrig aufgearbeitet. Anschließend wurde Toluol abdestilliert und das erhaltene Rohprodukt einer Sublimation unterworfen. Eine Abtrennung von 69 vom Gemisch gelang aber nicht.

### 1.5. Zusammenfassung

Ein Syntheseweg, der zu dem boranalogen Phenylalanin 64 führt, wurde nicht gefunden. Die Darstellung der Vorstufe, Trimethylaminbenzylcyanohydridoboran 68, erwies sich als äußerst schwierig. 68 konnte, sofern eine Isolierung überhaupt möglich war, nur in geringen Ausbeuten erhalten werden. Außerdem ließ sich 68 weder in wässriger Salzsäure noch mit  $\text{Et}_3\text{O}^+\text{BF}_4^-$  und anschließender Aufarbeitung mit 1. NaOH und 2. HCl nach Spielvogel<sup>77a)</sup> zur entsprechenden Säure 72 oxidieren. Diese Säure hätte nach einer Umaminierung mit  $\text{NH}_3$  boranalogenes Phenylalanin 64 geliefert.



## EXPERIMENTELLER TEIL

### Versuchsbedingungen und Meßmethoden

Alle Versuche wurden wegen der Oxidations- und Hydrolyseempfindlichkeit der meisten Verbindungen unter Luft- und Feuchtigkeitsschluß in einer Inertgasatmosphäre (nachgereinigter Stickstoff) durchgeführt. Es wurden Schlenkglasgeräte und eine Glas-Vakuumanlage verwendet, die jeweils vor Beginn eines Versuches ausgeheizt wurden.

Die Lösungsmittel wurden nach den üblichen Labormethoden getrocknet (Na, K, Na/K-Legierung,  $P_2O_5$ ,  $LiAlH_4$ ), entgast und unter Stickstoff aufbewahrt.

### NMR-Spektroskopie:

Für die Aufnahme von Kernresonanzspektren standen die Geräte Varian EM-360 ( $^1H$ ), Varian FT 80 ( $^{11}B$ ,  $^{13}C$ ), Jeol FX 90 Q ( $^1H$ ,  $^{11}B$ ,  $^{13}C$ ) und Bruker WP 200 ( $^1H$ ,  $^{11}B$ ,  $^{13}C$ ,  $^{14}N$ ) zur Verfügung.

#### Standards:

$^1H$ -NMR: internes TMS, internes  $C_6D_6$  (7.15 ppm gegen TMS),  
internes  $CDCl_3$  (7.24 ppm), internes  $d_6$ -DMSO (2.49 ppm)

$^{11}B$ -NMR: externes  $BF_3 \cdot OEt_2$

$^{13}C$ -NMR: internes TMS, internes  $C_6D_6$  (128.0 ppm), internes  $CDCl_3$   
(77.0 ppm), internes  $d_6$ -DMSO (39.5 ppm)

$^{14}N$ -NMR: externes  $NaNO_3$  (1M in  $H_2O$ )

Alle chemischen Verschiebungen sind in ppm angegeben und tragen ein positives (negatives) Vorzeichen, wenn das Resonanzsignal gegenüber dem Standard bei tieferem (höherem) Feld erscheint.

### IR-Spektroskopie:

Die Substanzen wurden mit einem Perkin-Elmer-325-IR-Spektrometer als Kapillarfilm (Flüssigkeiten), als Nujol-bzw. Hostaflon-Suspension (Feststoffe) oder in Lösung unter Kompensation des Lösungsmittels vermessen.

### Massenspektroskopie:

Massenspektren wurden mit einem ATLAS CH-7 Gerät aufgenommen. Flüssige Substanzen wurden über den Einspritzblock zugeführt, während Feststoffe in einem Glasrohr bzw. Tiegel direkt vor die Ionenquelle gebracht wurden.

Die Berechnung der theoretischen Isotopenmuster erfolgte mit einem Programm von Dr. F. Bachmann an einem Olivetti P 6060 Rechner.

In den Massenspektren werden die einzelnen Bruchstücke mit relativer Intensität und, soweit sinnvoll, mit einer Zuordnung aufgeführt. Für bor-, chlor- und siliciumhaltige Bruchstücke wurde das gefundene Isotopenmuster mit dem berechneten überprüft.

### Röntgenstrukturanalyse:

Für die Röntgenstrukturbestimmung stand ein Syntex R3-Gerät zur Verfügung. Die Strukturlösung erfolgte mit dem SHELXTL-Programmpaket auf einem NOVA-3-Rechner.

### Analysen:

Die C-,H- und N-Analysen wurden im Mikroanalytischen Labor des Institutes für Anorganische Chemie durch Verbrennung bestimmt.

Bei empfindlichen Substanzen traten oft Fehler durch unzureichende Schutzmaßnahmen bei der Einwaage auf.

Halogenid-Analysen wurden mit einem automatischen Titrator (Titrigraph) potentiometrisch durchgeführt.

Schmelz-oder Zersetzungspunkte wurden im abgeschmolzenen Kapillarröhrchen gemessen und sind unkorrigiert angegeben.

## Ausgangsverbindungen

### Handelspräparate:

Neben den in den Chemikalienausgaben der chemischen Institute erhältlichen Chemikalien wurden folgende Handelspräparate (Lieferfirmen in Klammern) eingesetzt:

$\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ ,  $\text{HNet}_2$  (BASF Ludwigshafen); TMS,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ ,  $\text{Me}(\text{H})\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{H})\text{Me}$ ,  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  (EGA bzw. Aldrich-Chemie Steinheim);  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{BBr}_3$  (Elektroschmelzwerk Kempten);  $d_6$ -DMSO,  $\text{Me}_3\text{N}/\text{BH}_3$ ,  $\text{AgCN}$ ,  $\text{ICN}$ ,  $\text{Me}_3\text{SiN}(\text{H})\text{CON}(\text{H})\text{SiMe}_3$ , 2-Pyrrolidon, 2-Piperidon,  $\epsilon$ -Caprolactam, Uracil, Guanin (Fluka Neu-Ulm);  $\text{Me}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2$  (Merck Darmstadt);  $^n\text{BuLi}$ ,  $^t\text{BuLi}$  (Chemetall Frankfurt).

### Nicht selbst dargestellte Verbindungen:

Für die Bereitstellung folgender Substanzen sei den Spendern herzlich gedankt:

$\text{tmpBCl}_2$  (Dr. B. Glaser);  $\text{B}(\text{NMe}_2)_3$ ,  $\text{tmpB}=\text{NCMe}_3$  (E. Hanecker);  $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ ,  $\text{Ph}_2\text{BCl}$ ,  $\text{Ph}_2\text{BNet}_2$ ,  $\text{B}^i\text{Pr}_3$ ,  $^i\text{Pr}_2\text{BCl}$ ,  $^t\text{Bu}_2\text{BCl}$  (Dr. H. Prigge);  $\text{Et}_2\text{NBCl}_2$ ,  $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCl}$ ,  $(\text{Et}_2\text{N})_2\text{BCl}$  (W. Rattay); 9-BBN-OMe, 9-BBN-H, (A.-R. Rotsch);  $\text{B}_2\text{H}_6$  (D. Schlosser);  $\text{Me}_2\text{BBr}$  (Dr. W. Storch};  $\text{tmpLi}$  (Dr. S. Weber).

### Nach Literaturvorschriften erhaltene Verbindungen:

$\text{PhCH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3^{51)}$ ,  $\text{PhCH}_2\text{BHNMe}_3^{51)}$ , 2-Chlor-1.3-dimethyl-1.3.2-diazaborolidin<sup>84)</sup>.

## Modifizierte Verfahren zur Darstellung der Trimethylsilylverbindungen

1-Trimethylsilylpyrrolidon, 18, 1-Trimethylsilylpiperidon, 40,  
1-Trimethylsilyl- $\epsilon$ -caprolactam, 41,<sup>32)</sup>

Zu einer Lösung von 8.79g (103.3 mmol) 2-Pyrrolidon und 12.14g (16.7 ml; 120 mmol) Et<sub>3</sub>N in 55 ml THF wurden unter Wasserkühlung langsam 11.22g (13.1 ml; 103.3 mmol) Me<sub>3</sub>SiCl zugetropft. Nach 7 h Kochen unter Rückfluß wurde der farblose Niederschlag von [Et<sub>3</sub>NH]Cl abgefrittet und mit THF nachgewaschen. Vom Filtrat wurde das LM bei RT/50 Torr abgezogen. Die anschließende Vakuumdestillation bei 52°C/2 Torr lieferte 12.66g (78%) 1-Trimethylsilylpyrrolidon als farblose, hydrolyseempfindliche Flüssigkeit.

C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>NOSi (157.29)

ber. C 53.45% H 9.61% N 8.91%

gef. C 54.43% H 9.55% N 8.98%

Spektroskopische Daten: Tabelle 4 (S.29)

Analog wurden erhalten:

Aus 9.35g (94.3 mmol) 2-Piperidon, 12.15g (16.7 ml; 120 mmol) Et<sub>3</sub>N und 10.24g (12.0 ml; 94.3 mmol) Me<sub>3</sub>SiCl in 40 ml THF bei 66°C/6 Torr 13.17g (82%) 1-Trimethylsilylpiperidon als farblose Flüssigkeit.

C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>NOSi (171.32)

Spektroskopische Daten: Tabelle 11 (S.69)

Aus 32.98g (291.5 mmol)  $\epsilon$ -Caprolactam, 35.40g (48.7 ml; 349.8 mmol)  $\text{Et}_3\text{N}$  und 31.60g (36.9 ml; 290.9 mmol)  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  in 100 ml THF bei  $58^\circ\text{C}/4 \times 10^{-3}$  Torr 45.50g (84%) 1-Trimethylsilyl- $\epsilon$ -caprolactam als farbloser Festkörper.

$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{NOSi}$  (185.34)

Spektroskopische Daten: Tabelle 11 (S.69)

2.4-Bis-O-trimethylsilyluracil, 46, 2.6.9-Tris-N,N',O-trimethylsilylguanin, 47,<sup>85)</sup>

Zu einer Suspension von 3.80g (33.9 mmol) Uracil in 40 ml Toluol wurden 10.24g (14.1 ml; 101.2 mmol)  $\text{Et}_3\text{N}$  pipettiert. Anschließend wurden langsam unter Rühren 11.0g (12.8 ml; 101.2 mmol)  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  in 30 ml Toluol zugetropft. Nach 8 h Rückflußkochen wurde der entstandene farblose Niederschlag von  $[\text{Et}_3\text{NH}]\text{Cl}$  abgefrittet und mit Toluol nachgewaschen. Nach Abziehen des LM vom Filtrat wurde bei  $52.5^\circ\text{C}/8 \times 10^{-3}$  Torr über eine kleine Vigreuxkolonne destilliert und man erhielt 7.08g (82%) 2.4-Bis-O-trimethylsilyluracil als farblose Flüssigkeit.

$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2\text{Si}_2$  (256.45)

ber. C 46.94% H 7.86% N 10.92%

gef. C 41.76% H 6.63% N 10.72%

Spektroskopische Daten: Tabelle 12 (S.82)

Analog wurden erhalten:

Aus 4.48g (29.6 mmol) Guanin, 10.1g (13.9 ml; 99.8 mmol)  $\text{Et}_3\text{N}$  und 10.9g (12.7 ml; 100.3 mmol)  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  in 50 ml Toluol liefert

die Destillation über eine Feststoffbrücke bei  $138^{\circ}\text{C}/5 \times 10^{-3}$  Torr  
6.61g (53%) 2.6.9-Tris-N,N',O-trimethylsilylguanin als hell-  
gelben, honigartigen Festkörper.

$\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{N}_5\text{OSi}_3$  (367.68)

Spektroskopische Daten:

$\delta^1\text{H}(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 7.55 \text{ ppm, s, 1H (C-H); 4.58 ppm, s, breit, 1H}$   
 $(\text{N-H}); 0.56 \text{ ppm, s, 9H (OSiCH}_3\text{); 0.43 ppm, s, 9H}$   
 $(\text{NSiCH}_3\text{); 0.33 ppm, s, 9H (HNSiCH}_3\text{)}.$

$\delta^{13}\text{C}(\text{CDCl}_3) = 159.88 \text{ ppm (C-O); 159.65 ppm (N}_3\text{-C); 159.56 ppm}$   
 $(\text{N}_2\text{CC}); 140.83 \text{ ppm (N}_2\text{CH); 118.33 ppm (OCCN);}$   
 $0.53 \text{ ppm (OSiCH}_3\text{); -0.29 ppm (C}_2\text{NSiCH}_3\text{); -0.87}$   
 $\text{ppm (HNSiCH}_3\text{)}.$

N,N'-Bis(trimethylsilyl)harnstoff, 60,<sup>86)</sup>

1.56g (25.3 mmol) Harnstoff (entgast) wurden in 40 ml Essigester  
vorgelegt. Unter Rühren wurden 8.78g (12.0 ml; 74.9 mmol)  
 $\text{Me}_3\text{SiNMe}_2$  und 10 Gew.% (0.88g; 1.0 ml; 8.1 mmol)  $\text{Me}_3\text{SiCl}$   
zugetropft, wobei ein farbloser, voluminöser Niederschlag aus-  
fiel. Nach 3 h Rückflußkochen wurde der NS abgefrittet, 2x mit  
je 10 ml Essigester gewaschen und im ÖV getrocknet: 3.98g 60.  
Das Filtrat wurde eingeengt und lieferte weitere 1.14g 60.  
Gesamtausbeute: 5.12g (99%).

$\text{C}_7\text{H}_{20}\text{N}_2\text{OSi}_2$  (204.42)

ber. C 41.13% H 9.86% N 13.70%

gef. C 40.30% H 9.98% N 15.92%

Spektroskopische Daten:

$\delta^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) = 4.17 ppm, s, breit, 1H (N-H); 0.18 ppm, s, breit,  
9H ( $\text{SiCH}_3$ ).

$\delta^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) = 1.36 und -0.24 ppm ( $\text{SiCH}_3$ ).

## I. Umsetzungen von $\gamma$ -, $\delta$ - und $\epsilon$ -Lactamen mit Boranen

### Versuche zu Kapitel 1

#### Versuch 1.2.1: Umsetzung von 2-Pyrrolidon, 1, mit Diboran

In einer Vakuum-Apparatur wurden 0.52g (6.11 mmol) 1 in 21.1 ml frisch destilliertem Diethylether vorgelegt und mit flüssiger Luft gekühlt. 3.06 mmol  $B_2H_6$  wurden aufkondensiert und anschließend wurde unter Rühren sehr langsam auf RT erwärmt. Ab  $-5^\circ C$  wurde leichte Gasentwicklung beobachtet. Der ausgefallene, farblose Niederschlag wurde abgefrittet, mit 10 ml Ether gewaschen und bei  $4 \times 10^{-3}$  Torr getrocknet: 0.5g (85%, falls Dimeres);  $\delta^{11}B(CDCl_3) = 2.1$  (Hauptmenge),  $-5.2$ ,  $-7.1$ ,  $-16.0$ ,  $-18.3$ ,  $-22.8$  und  $-30.3$  ppm. Der Feststoff ist gut löslich in  $CDCl_3$  und  $C_6D_6$ .

#### Versuch 1.2.2: Umsetzung von 2-Pyrrolidon, 1, mit Boran - Tetrahydrofuran

Zu 3.16g (37.1 mmol) 1, gelöst in 9.3 ml THF, wurden bei  $-50^\circ C$  26.5 ml (37.1 mmol) einer 1.4M  $BH_3 \cdot THF$ -Lösung langsam zugetropft. Es wurde sehr langsam auf RT erwärmt. Ab etwa  $-40^\circ C$  setzte Gasentwicklung ein. Entwickelte Gasmenge: 895 ml  $H_2 = 37.2$  mmol (293K). Nach Beendigung der

Gasentwicklung wurde einige h bei RT gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel bei RT im leichten Unterdruck abgezogen. Der zurückgebliebene glasartige Festkörper sollte über eine Feststoffbrücke destilliert werden. Im Vakuum ( $5 \times 10^{-3}$ ) blähte er sich schaumig auf und zersetzte sich beim Erwärmen bei einer bestimmten Temperatur spontan.

Versuch 1.2.3: Umsetzung von 2-Pyrrolidon, 1, mit Bortrifluorid-Ether

a) Im Mol-Verhältnis 1:1

Zu einer Lösung von 2.21g (26.0 mmol) 1 in 15 ml Ether wurden langsam 3.69g  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  (3.3 ml; 26.0 mmol) in 15 ml Ether zugetropft. Die Reaktion verlief exotherm und das Reaktionsgemisch wurde zweiphasig. Nach 1 1/2 h Kochen unter Rückfluß wurde der Ether bei leichtem Unterdruck abdestilliert. Der feste hellbraune Rückstand wurde über eine Feststoffbrücke destilliert; man erhielt 2.5g (63%) des Addukts bei  $100^\circ\text{C}/1.5 \times 10^{-3}$  Torr als farblosen, trüben Festkörper;  $\delta^{11}\text{B}(\text{CDCl}_3) = -0.5$  ppm.

$\text{C}_4\text{H}_7\text{BF}_3\text{NO}$  (152.91)

ber. C 31.42% H 4.61% N 9.16%

gef. C 31.32% H 5.25% N 8.79%

Massenspektrum (70eV): m/e (%)

85 (100/1), 84 (19), 68 (6/BF<sub>3</sub>), 56 (14), 49 (68/BF<sub>2</sub>), 42 (64), 41 (57), 39 (11), 30 (52/BF), 28 (50/CO).

Spektroskopische Daten: Tabelle 1 (S.12)

b) Im Mol-Verhältnis 1:2

Durchführung wie in Versuch 1.2.3.a). Zu 1.85g (21.7 mmol) 1 in 40 ml Ether wurden 6.17g (5.5 ml; 43.5 mmol) BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> in 20 ml Ether getropft. Nach Beendigung des Zutropfens war die Lösung zweiphasig, wobei die untere Phase das Addukt mit  $\delta^{11}\text{B} = 0.5$  ppm enthält. Nach 8 h Rückflußkochen wurde der Ether abgezogen und der Rückstand bei RT/1.5x10<sup>-3</sup> Torr über eine kleine Vigreuxkolonne destilliert. Die Vorlage wurde langsam schwarz und als Destillat wurde nur BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> isoliert.

Versuch 1.2.4: Umsetzung von 2-Pyrrolidon, 1, mit Bortrichlorid

Zu 1.34g (15.8 mmol) 1 in 25 ml Hexan wurden unter Rühren 25 ml einer 0.63 M Lösung von BCl<sub>3</sub> in Hexan sehr langsam bei RT getropft. Die Reaktionsmischung erwärmte sich und mußte gelegentlich mit einem Wasserbad gekühlt werden. Der entstandene farblose Niederschlag wurde abgefrittet, 2x mit je 10 ml Hexan nachgewaschen und im ÖV getrocknet: 2.0g (63%) Produkt;  $\delta^{11}\text{B} = 7.0, 5.8, 3.1, 0.1$  ppm; Schmelzbereich: 105 - 125°C. Die Mutterlauge enthält noch BCl<sub>3</sub> mit  $\delta^{11}\text{B} = 46.5$

ppm.

$C_4H_7BCl_3NO$  (202.28)

ber. C 23.75% H 3.49% N 6.92%

gef. C 34.68% H 5.54% N 10.74%

Spektroskopische Daten:

$\delta^{11}B(CDCl_3) = 7.0 \text{ ppm } (h_{1/2} = 17 \text{ Hz}) \quad 60\% B$

$5.8 \text{ ppm } (h_{1/2} = 10 \text{ Hz}) \quad 30\% B$

$3.1 \text{ ppm } (h_{1/2} = 12 \text{ Hz}) \quad 4\% B$

$0.1 \text{ ppm } (h_{1/2} = 17 \text{ Hz}) \quad 6\% B$

$\delta^1H(CDCl_3) = 12.10, 12.03, 11.65, 10.77 \text{ ppm, s, breit, 1H}$   
(NH/OH);  $3.78 \text{ ppm, m, 2H (H4)}$ ;  $3.12 \text{ ppm, m, 2H}$   
(H2);  $2.25 \text{ ppm, m, 2H (H3)}$

$\delta^{13}C(CDCl_3) = 179.8 + 179.2 \text{ ppm (C1)}$ ;  $46.37 + 45.93 \text{ ppm (C4)}$ ;  
 $31.06 + 30.76 \text{ ppm (C2)}$ ;  $19.44 + 19.25 \text{ ppm (C3)}$ .

Versuch 1.2.5: Umsetzung von 2-Pyrrolidon, 1, mit Tris(dimethyl-  
amino)boran

a) In Hexan

3.03g (3.6 ml; 21.2 mmol)  $B(NMe_2)_3$  in 20 ml Hexan  
wurden langsam bei RT zu 1.8g (21.2 mmol) 1 in 20  
ml Hexan getropft. Während des Rückflußkochens  
(2 1/2 h) entstand ein farbloser, körniger Nie-  
derschlag unter starker Gasentwicklung (295 ml;  
12.3 mmol). Das Unlösliche wurde abgefrittet, 2x  
mit je 10 ml Hexan gewaschen und im ÖV getrock-  
net: Man erhielt 1.88g (87%) Dimethylamin-Tri(2-

pyrrolidonyl)boran;  $\delta^{11}\text{B}(\text{CDCl}_3) = -0.1 \text{ ppm}$ ; Smp.:  
120 - 124°C.

$\text{C}_{14}\text{H}_{25}\text{BN}_4\text{O}_3$  (308.19)

ber. C 54.56% H 8.18% N 18.18%

gef. C 52.11% H 8.04% N 16.34%

Spektroskopische Daten: Tabelle 2 (S.16)

b) In  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Xylol

Zu 5.82g (68.4 mmol) 1 in 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurde bei RT langsam eine Lösung von 9.78g (11.8 ml; 68.4 mmol)  $\text{B}(\text{NMe}_2)_3$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zugetropft. Es wurde 8h unter Rückfluß gekocht.  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung:  $\delta = 27.5 \text{ ppm}$  ( $\text{B}(\text{NMe}_2)_3$ ),  $\delta = 0.7 \text{ ppm}$  (1.4 : 1). Nach Ersatz von  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gegen Xylol wurde weitere 3 h unter Rückfluß erhitzt. Xylol wurde danach im ÖV abdestilliert und der Rückstand bei 132°C/5 Torr über eine kleine Feststoffbrücke destilliert. Man erhielt 2.59g (18%) Tris(dimethylamino)boroxin als farblosen Feststoff;  $\delta^{11}\text{B}(\text{CDCl}_3) = 20.9 \text{ ppm}$ ; Smp.: 57 - 62°C (Smp.: 64°C<sup>52b</sup>).

$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{B}_3\text{N}_3\text{O}_3$  (212.66)

ber. C 33.89% H 8.53% N 19.76%

gef. C 32.45% H 8.23% N 18.67%

Spektroskopische Daten:

$\delta^{11}\text{B}(\text{CDCl}_3) = 20.9 \text{ ppm}$

$\delta^{11}\text{B}(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 21.0 \text{ ppm}^{41)}$

$\delta^1\text{H} (\text{CDCl}_3) = 2.63 \text{ ppm, s}$

$\delta^{13}\text{C} (\text{CDCl}_3) = 35.38 \text{ ppm}$

Versuch 1.2.6: Umsetzung von 2-Pyrrolidon, 1, mit Triisopropylboran

Zu 2.0g (23.5 mmol) 1 in 20 ml Hexan wurden bei RT 3.29g (4.5 ml; 23.5 mmol)  $\text{B}^i\text{Pr}_3$  in 20 ml Hexan getropft. Nach 3d Rühren bei RT fiel ein farbloser Niederschlag aus. Er wurde abgefrittet, 3x mit je 10 ml Hexan nachgewaschen und im ÖV getrocknet: 0.99g (23%) Diisopropyl(2-pyrrolidonyl)boran;  $\delta^{11}\text{B} (\text{C}_6\text{D}_6) = 9.0 \text{ ppm (Hauptmenge) + 53.3 ppm}$ . Die Mutterlauge enthält noch 1 und  $\text{B}^i\text{Pr}_3$  mit  $\delta^{11}\text{B} = 83.8 \text{ ppm}$ .

$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{BNO}$  (181.09)

Analytische Daten: s.S.129, Versuch 2.1.6.

Spektroskopische Daten: Tabelle 8 (S.44)

Versuch 1.2.7: Umsetzung von 2-Pyrrolidon, 1, mit n-Butyllithium

Zu 2.5g (29.4 mmol) 1 in 20 ml Hexan wurden langsam 18.8 ml einer 1.56 M Lösung von n-BuLi in Hexan (29.4 mmol) getropft. Die Reaktion verlief stark exotherm und schon während des Zutropfens begann ein farbloser Niederschlag auszufallen, der bald sehr voluminös wurde. Nach Kochen unter Rückfluß (1  $\frac{3}{4}$  h) bis zum Ende der Butan-

Entwicklung wurde das Lithiumsalz abgefrittet, 3x mit je 10 ml Hexan gewaschen und bei  $5 \times 10^{-3}$  Torr getrocknet: 2.0g (75%); Smp.:  $>300^{\circ}\text{C}$ . Das Lithiumsalz ist außerordentlich schlecht löslich in organischen, aprotischen LM.

$\text{C}_4\text{H}_6\text{LiNO}$  (91.04)

ber. C 52.77% H 6.64% N 15.39% Li 7.62%

gef. C 48.76% H 6.45% N 14.35% Li 7.98%

Titration von LiOH mit 0.1n HCl gegen Methylrot

Spektroskopische Daten:

$\delta^1\text{H}(\text{CDCl}_3) = 3.35 \text{ ppm, m, 2H (H4)}; 2.22 \text{ ppm, m, 2H (H2)}; 0.79 \text{ ppm, m, 2H (H3)}$

Versuch 1.2.8: Umsetzung von 2-Pyrrolidon, 1, mit (tert.-Butylimino)(2.2.6.6-tetramethylpiperidino)boran

13.7 ml einer 0.6 M Lösung von  $\text{tmpB}=\text{N}^t\text{Bu}$  in Hexan (8.2 mmol) wurden bei RT rasch zu 0.7g (8.2 mmol) 1 in 25 ml Hexan getropft. Die Reaktionsmischung, die sich anfangs etwas erwärmte, wurde 7 h bei RT gerührt. Nach Abziehen des LM im ÖV wurde der Rückstand bei  $109^{\circ}\text{C}/1.5 \times 10^{-3}$  Torr über eine kleine Feststoffbrücke destilliert. Man erhielt 1.71g (68%) (tert.-Butylamino)(2-pyrrolidono)(2.2.6.6-tetramethylpiperidino)boran als hellgelbe zähe Flüssigkeit;  $\delta^{11}\text{B}(\text{CDCl}_3) = 26.4 \text{ ppm}$ .

$C_{17}H_{34}BN_3O$  (307.29)

ber. C 66.45% H 11.15% N 13.67%

gef. C 65.66% H 11.09% N 14.95%

Spektroskopische Daten:

$\delta^{11}B(CDCl_3) = 26.4$  ppm ( $h_{1/2} = 306$  Hz)

$\delta^1 H(CDCl_3) = 3.6$  ppm, s, breit, 1H (NH); 3.42 ppm, t,  $^3J(^1H^1H) = 6.72$  Hz, 2H (H4); 2.21 ppm, m, 2H (H2); 1.87 ppm, m, 2H (H3); 1.57 - 1.22 ppm, m, 6H (H6/7/8); 1.17 ppm, s, 9H (NCCH<sub>3</sub>); 1.13 ppm, s, 12H (H10/11)

$\delta^{13}C(CDCl_3) = 179.83$  ppm (C1); 52.04 ppm (C5/9); 50.19 ppm (NC); 48.85 ppm (C4); 39.35 ppm (C6/8); 33.06 ppm (C2); 31.85 ppm (C10/11); 31.21 ppm (NCCH<sub>3</sub>); 20.48 ppm (C3); 17.00 ppm (C7)

## Versuche zu Kapitel 2

Versuch 2.1.2: Umsetzung von 1-Trimethylsilyl-2-pyrrolidon, 18, mit 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan

Zu 1.53g (9.7 mmol) 18 in 25 ml THF wurde langsam bei RT eine Lösung von 1.17g (9.7 mmol) 9-BBN-H in 20 ml THF getropft. Nach 2h Rückflußkochen wurde THF bei RT/68 Torr abgezogen. Die zurückgebliebene, hellgelbe Flüssigkeit erstarrte und wurde im ÖV getrocknet. Man erhielt 1.90g (96%) 9-(N-2-pyrrolidonyl)-9-borabicyclo[3.3.1]nonan;  $\delta^{11}\text{B}(\text{CDCl}_3) = 46.5 \text{ ppm}$ ; Smp. (unter Zers.): 110 - 118°C.

Umkristallisationsversuche mit Hexan und THF: Bei RT löst sich die Substanz in beiden LM nicht, beim Erwärmen zersetzt sie sich.

$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{BNO}$  (205.11)

ber. C 70.27% H 9.83% N 6.83%

gef. C 71.86% H 10.82% N 7.32%

Spektroskopische Daten: Tabelle 4 (S.29)

Massenspektrum (70eV):  $m/e$  (%)

205 ( $7/\text{M}^+$ ), 191 ( $100/\text{M}-14$ ), 176 (6), 162 ( $19/\text{M}-\text{C}_3\text{H}_7$ ), 148 (46), 137 (28), 134 (21), 122 ( $34/9\text{-BBN-H}$ ), 108 (68), 95 (65), 84 ( $25/\underline{1}\text{-H}$ ).

Versuch 2.1.3.1: Umsetzung von 1-Trimethylsilyl-2-pyrrolidon,  
18, mit Bortrifluorid - Ether

Zu einer Lösung von 1.34g (8.5 mmol) 18 in 20 ml Ether wurde eine Lösung von 1.21g (1.1 ml; 8.5 mmol)  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  in 20 ml Ether getropft, wobei allmählich ein farbloser, seidenglänzender Niederschlag ausfiel. Da die Lösung noch  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  enthielt, wurde 7  $\frac{1}{2}$  h unter Rückfluß gehalten. Anschließend wurde die klare Reaktionslösung vom Niederschlag, der an der Wand des Reaktionsgefäßes klebte, abdekantiert. Der Niederschlag wurde zerkleinert und bei RT/ $5 \times 10^{-3}$  Torr getrocknet: 0.94g (83%, bezogen auf das Dimere);  $\delta^{11}\text{B}(\text{CDCl}_3) = -0.5$  ppm, t,  $^1\text{J}(^{19}\text{F}^{11}\text{B}) = 27$  Hz, = -1.3 ppm; Smp.: 92 - 97°C.

Ein Umkristallisationsversuch aus Toluol mißlang, ebenso ein Sublimationsversuch. In beiden Fällen entstand ein orangefarbener Feststoff, der im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) folgende Signale im Verhältnis 3:5:1 zeigte:  $\delta = 1.8$ , -0.3, -1.4 ppm.

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{B}_2\text{F}_4\text{N}_2\text{O}_2$  (265.82)

ber. C 36.15% H 4.55% N 10.54%

gef. C 35.55% H 5.26% N 10.23%

Spektroskopische Daten: Tabelle 5 (S.34)

Massenspektrum (70eV): m/e (%)

247 (15/M-F), 244 (11), 225 (4/M-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>), 224 (2), 198 (5/M-BF<sub>2</sub>,  
-F), 182 (25/M-pyr), 160 (100), 159 (51), 133 (13/<sup>1</sup>/<sub>2</sub> M), 114  
(6/<sup>1</sup>/<sub>2</sub> M-F), 85 (42/1), 84 (8/1-H), 68 (8), 56 (10), 49  
(53/BF<sub>2</sub>).

Versuch 2.1.3.2: Umsetzung von 1-Trimethylsilyl-2-pyrrolidon,  
18, mit Bortrichlorid

1.4g (8.9 mmol) 18 wurden in 15 ml Hexan gelöst  
und auf -63°C gekühlt. Zu dieser Lösung wurden  
langsam 6.8 ml (8.9 mmol) einer 1.3 M BCl<sub>3</sub> -  
Lösung in Hexan getropft. Es bildete sich  
sofort ein voluminöser farbloser Niederschlag.  
Nach dem vorsichtigen Aufwärmen auf RT wurden  
zur Reaktionsmischung noch 20 ml Hexan hinzuge-  
fügt. Der Niederschlag wurde abgefrittet, 2x  
mit je 10 ml Hexan gewaschen und bei RT/4x10<sup>-3</sup>  
Torr getrocknet: 2.06g (84%) Addukt;  
 $\delta^{11}\text{B}(\text{CDCl}_3) = 7.3$  und 4.5 ppm im Verhältnis 5:1;  
Smp.: Zersetzung ab 80°C, Addukt verfärbt sich  
dabei orange.

Erfolglose Umkristallisationsversuche wurden in  
CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Toluol und THF durchgeführt.

C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>BCl<sub>3</sub>NOSi (274.46)

ber. C 30.63% H 5.51% N 5.10% Cl 38.75%

gef. C 31.25% H 5.17% N 6.70% Cl 37.96%

Spektroskopische Daten: Tabelle 5 (S.34)

Versuch 2.1.4: Umsetzung von 1-Trimethylsilyl-2-pyrrolidon, 18, mit Triisopropylboran

1.68g (10.7 mmol) 18 wurden in 20 ml Hexan vorgelegt. Bei RT wurde langsam eine Lösung von 1.47g (2.1 ml; 10.5 mmol)  $\text{B}^i\text{Pr}_3$  in 20 ml Hexan zugetropft. Nach Rückflußkochen für 45 Min enthielt die Reaktionsmischung fast ausschließlich  $\text{B}^i\text{Pr}_3$ . Nach 7 h Kochen ( $69^\circ\text{C}$ ) hatte sich laut  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum 4% Di(isopropyl)-2-pyrrolidonylboran 13 gebildet.  $\delta^{11}\text{B}(\text{Hexan}) = 84.3 \text{ ppm}$ , 96%,  $\text{B}^i\text{Pr}_3$ ; 53.7 ppm, 4%, 13.

Versuch 2.1.5.1: Umsetzung von 1-Trimethylsilyl-2-pyrrolidon, 18, mit 2-Chlor-1.3-dimethyl-1.3.2-diazaborolidin

Bei  $-60^\circ\text{C}$  wurde zu einer gerührten Lösung von 1.6g (10.2 mmol) 18 in 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  langsam 1.35g (10.2 mmol) Diazaborolidinchlorid in 5 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zugetropft. Nach dem Auftauen auf RT enthielt die Lösung 18 und Diazaborolidinchlorid; letzteres wurde  $^{11}\text{B}$ -NMR-spektroskopisch nachgewiesen. Daher wurde 6 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wurde das LM abgezogen und der Rückstand bei  $63^\circ\text{C}/5 \times 10^{-3} \text{ Torr}$  über eine kleine Brücke destilliert. Man erhielt 1.2g (65%) 2-(N-2-Pyrrolidonyl)-1.3-dimethyl-1.3.2-diazaborolidin 23 als farblose Flüssig-

keit, die bei  $-22^{\circ}\text{C}$  erstarrt;  $\delta^{11}\text{B}(\text{CDCl}_3) = 26.5 \text{ ppm}$ .

$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{BN}_3\text{O}$  (181.05)

ber. C 53.07% H 8.91% N 23.21%

gef. C 49.56% H 9.16% N 21.98%

Spektroskopische Daten: Tabelle 6 (S.36)

Versuch 2.1.5.2: Umsetzung von 1-Trimethylsilyl-2-pyrrolidon, 18, mit Bis(dimethylamino)borchlorid

1.8g (11.4 mmol) 18 wurden in 20 ml Pentan vorgelegt und auf  $-70^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Anschließend wurden im Laufe einer h 1.54g (1.9 ml; 11.4 mmol)  $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCl}$ , gelöst in 20 ml Pentan, zugetropft. Schon während des Zutropfens bildet sich ein farbloser Niederschlag. Dieser wurde nach dem Auftauen auf RT abgefrittet, 2x mit je 10 ml Pentan gewaschen und im ÖV getrocknet: 1.06g (51%, bezogen auf dimeres 25);  $\delta^{11}\text{B}(\text{CDCl}_3) = 4.7, 2.3, 1.7$  und  $0.8 \text{ ppm}$ . Die Mutterlauge enthielt noch unverbrauchtes  $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCl}$ ;  $\delta^{11}\text{B}(\text{CDCl}_3) = 27.5 \text{ ppm}$ . Bei einem Sublimationsversuch bei  $150^{\circ}\text{C}/4 \times 10^{-3} \text{ Torr}$  ging keinerlei Substanz über.

Umsetzung von 1-Trimethylsilyl-2-pyrrolidon, 18, mit Diethylaminobordichlorid

Bei  $-30^{\circ}\text{C}$  wurde eine Lösung von 1.39g (9.0 mmol)  $\text{Et}_2\text{NBCl}_2$  in 10 ml Hexan langsam zu 1.55g (9.9 mmol) 18, gelöst in 12 ml Hexan, getropft. Es fiel sofort ein voluminöser, farbloser Niederschlag aus. Die Reaktionsmischung wurde 105 Min unter Rückfluß gehalten. Anschließend wurde der Niederschlag abgefrittet, 2x mit je 10 ml Hexan gewaschen und bei  $\text{RT}/4 \times 10^{-3}$  Torr getrocknet: 1.41g (77%).

Eine Chloridanalyse ergibt 11.96% Cl statt der für das Substitutionsprodukt erwarteten 17.51% Cl.

Versuch 2.1.6: Umsetzung von 1-Trimethylsilyl-2-pyrrolidon, 18, mit Diisopropylborchlorid

Bei  $-70^{\circ}\text{C}$  wurden 1.41g (10.7 mmol) Diisopropylborchlorid, gelöst in 15 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , langsam zu einer Lösung von 1.45g (9.2 mmol) 18 in 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  getropft. Beim Auftauen auf RT bildet sich ab  $-30^{\circ}\text{C}$  ein farbloser Niederschlag. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde 2 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wurde der Niederschlag abgefrittet, 2x mit je 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  nachgewaschen und bei RT im ÖV getrocknet. Man erhielt 0.86g (52%) dimeres Diisopropyl-2-pyrro-

lidonylboran 13, das sich aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  umkristallisieren ließ.  $\delta^{11}\text{B}(\text{C}_6\text{D}_6) = 9.1 \text{ ppm (91\%)} + 52.4 \text{ ppm (9\%)}$ ; Smp. (unter Zers.):  $108 - 110^\circ\text{C}$ .

Die Substanz, die am Licht gelb ist, wird unter Lichtausschluß intensiv orange. Diese Farbveränderung ist reversibel.

Versuch der thermischen Spaltung des Dimeren in siedendem Toluol:  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum nach 6 h:  $\delta = 51.6 \text{ ppm (62\%)}$ ,  $= 30.2 \text{ ppm (15\%)}$ ,  $= 8.4 \text{ ppm (23\%)}$ .

$\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{B}_2\text{N}_2\text{O}_2$  (362.18)

ber. C 66.33% H 11.13% N 7.73%

gef. C 65.60% H 10.93% N 7.69%

Spektroskopische Daten: Tabelle 8 (S.44)

Massenspektrum (70eV):  $m/e(\%)$

319 (3/M- $\text{C}_3\text{H}_7$ ), 278 (12/319- $\text{C}_3\text{H}_5$ ), 249 (100/M-( $i\text{Pr}$ ) $_2\text{BO}$ ), 233 (4/M-3x $\text{C}_3\text{H}_7$ ), 208 (36), 192 (7/M-2x $\text{C}_3\text{H}_7$ , -pyr), 181 (24/ $^{1/2}$  M), 167 (36/ $^{1/2}$  M- $\text{CH}_2$ ), 166 (26), 138 (94/ $^{1/2}$  M- $\text{C}_3\text{H}_7$ ), 122 (6), 110 (46/ $^{1/2}$  M- $\text{C}_3\text{H}_7$ , - $\text{C}_2\text{H}_4$ ), 96 (15), 94 (10), 85 (44/1), 82 (36/110-CO), 68 (32), 55 (26), 53 (17), 43 (60/ $\text{C}_3\text{H}_7$ ), 41 (59).

Umsetzung von 1-Trimethylsilyl-2-pyrrolidon, 18, mit Di-tert.-butylborchlorid

1.58g (10.0 mmol) 18 wurden in 10 ml Hexan vorgelegt, auf  $-60^\circ\text{C}$  abgekühlt und mit 1.17g (7.3 mmol)  $t\text{Bu}_2\text{BCl}$ , gelöst in 10 ml Hexan, versetzt.

Es begann sofort ein farbloser Niederschlag auszufallen. Nach dem Auftauen auf RT wurde noch 12 h bei RT gerührt. Anschließend wurde der Niederschlag abgefrittet, 2x mit je 10 ml Hexan gewaschen und bei RT im ÖV getrocknet. Man erhielt 1.0g (66%) dimeres Di-tert.-butyl-2-pyrrolidonylboran 26;  $\delta^{11}\text{B}(\text{CDCl}_3) = 10.6 \text{ ppm } (>97\%); 50.0 \text{ ppm } (<3\%); \text{Smp. (unter Zers.): } 118 - 125^\circ\text{C}.$

Ein Sublimationsversuch bei  $120^\circ\text{C}/7.6 \times 10^{-2} \text{ Torr}$  blieb erfolglos, da sich die Substanz beim Erwärmen zersetzte (Vorlage wurde orange).

$\text{C}_{24}\text{H}_{48}\text{B}_2\text{N}_2\text{O}_2$  (418.28)

ber. C 68.92% H 11.57% N 6.70%

gef. C 64.71% H 10.66% N 6.89%

Spektroskopische Daten: Tabelle 8 (S.44)

Umsetzung von 1-Trimethylsilyl-2-pyrrolidon, 18, mit Diphenylborbromid

Zu 1.37g (8.7 mmol) 18 in 25 ml Hexan wurden bei  $-60^\circ\text{C}$  langsam 2.04g (8.3 mmol)  $\text{Ph}_2\text{BBr}$ , gelöst in 10 ml Hexan, getropft. Die Reaktion verläuft exotherm, es bildet sich sofort ein voluminöser, farbloser Niederschlag. Nach dem Auftauen auf RT wurde der Niederschlag abgefrittet, 2x mit je 10 ml Hexan gewaschen und im ÖV getrocknet. Man erhielt 2.0g (96%) dimeres Diphenyl-2-pyrrolidonylboran 27;  $\delta^{11}\text{B}(\text{CDCl}_3) = 4.7 \text{ ppm}; 0.3 \text{ ppm im}$

Verhältnis 1:1; Smp. (unter Zers.): 152 - 159°C.  
Die Sublimation wurde bei  $5 \times 10^{-3}$  Torr durchgeführt, bei einer Ölbadtemperatur bis zu 120°C.

$C_{32}H_{32}B_2N_2O_2$  (498.24)

ber. C 77.14% H 6.47% N 5.62%

gef. C 70.34% H 6.13% N 5.24%

Spektroskopische Daten: Tabelle 8 (S.44)

Massenspektrum (70eV): m/e(%)

346 (27/M- $2 \times C_6H_4$ ), 276 (4), 269 (8/M- $2 \times C_6H_4$ , - $C_6H_5$ ), 268 (7), 248 (5/ $^{1/2}$  M-H), 242 (26/ $Ph_3B$ ), 182 (10/ $Ph_2BOH$ ), 172 (2), 165 (100/ $Ph_2B$ ), 139 (6), 137 (11), 113 (11), 105 (8), 85 (7/1), 78 (17/ $C_6H_6$ ), 77 (9/ $C_6H_5$ ).

Umsetzung von 1-Trimethylsilyl-2-pyrrolidon, 18,  
mit Dimethylborbromid

1.59g (10.1 mmol) 18 wurden in 20 ml Hexan gelöst, auf -70°C gekühlt und langsam mit einer Lösung von 1.25g (1 ml; 10.4 mmol)  $Me_2BBr$  in 20 ml Hexan versetzt. Es begann sofort ein farbloser, voluminöser Niederschlag auszufallen, der beim Auftauen auf RT hellbraun wurde. Er wurde abgefrittet, 3x mit je 10 ml Hexan gewaschen und bei RT/ $4 \times 10^{-3}$  Torr getrocknet: 1.18g (93%);  $\delta^{11}B$  ( $CDCl_3$ ) = 53.7 (<3%), Schulter bei 12.6 ppm, 7.9 + 2.9 ppm im Verhältnis 1:1.

Versuch 2.1.7: Umsetzung von 1-Trimethylsilyl-2-pyrrolidon, 18, mit (tert.-Butylimino)(2.2.6.6-tetramethylpiperidino)boran

Bei RT wurden 13.9 ml einer 0.6 M Lösung von  $\text{tmpB}=\text{N}^t\text{Bu}$  in Hexan (1.85g; 8.3 mmol) zu 1.31g (8.3 mmol) 18 in 20 ml Hexan getropft. Nach 1 h Rühren bei RT enthält die Reaktionsmischung das Produkt und  $\text{tmpB}=\text{N}^t\text{Bu}$  im Verhältnis 1:1 ( $\delta^{11}\text{B}$  (Hexan) = 24.2 ppm + 4.0 ppm). Nach 24 h hatte das Iminoboran vollständig abreagiert. Das Hexan wurde bei RT im ÖV abgezogen und die zurückbleibende hellgelbe Flüssigkeit bei  $110^\circ\text{C}/2 \times 10^{-3}$  Torr über eine kleine Feststoffbrücke destilliert. Man erhielt 2.59g (82%) (tert.-Butyl-trimethylsilylamino)-2-pyrrolidonyl-(2.2.6.6-tetramethylpiperidino)boran als farblose Flüssigkeit, die im Laufe einiger Tage fluoresz. hellgrün wird. Die Substanz ist äußerst luftempfindlich und reagiert heftig mit chlorierten Kohlenwasserstoffen.  $\delta^{11}\text{B}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) = 24.7 ppm.

$\text{C}_{20}\text{H}_{42}\text{BN}_3\text{OSi}$  (379.47)

ber. C 63.30% H 11.16% N 11.07%

gef. C 63.06% H 11.06% N 11.35%

Spektroskopische Daten: Tabelle 8 (S.44)

### Versuche zu Kapitel 3

#### Versuch 3.1.1: Umsetzung von Lithium-2-pyrrolidon, 14, mit Bortrichlorid

6.5 ml (8.5 mmol) einer 1.31 M  $\text{BCl}_3$ -Lösung in Hexan wurden unter Rühren langsam zu der auf  $-60^\circ\text{C}$  gekühlten Vorlage von 0.73g (8.0 mmol) 14 in 20 ml Hexan getropft. Nach dem Erwärmen der Mischung auf RT wurde einige h gerührt. Da laut  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum die Lösung kein  $\text{BCl}_3$  mehr enthielt, wurde der hellbraune Niederschlag abgefrittet, 2x mit je 10 ml Hexan gewaschen und bei  $4 \times 10^{-3}$  Torr/RT getrocknet: 1.60g (100% Substitutionsprodukt = 1.33g);  $\delta^{11}\text{B}(\text{CDCl}_3) = 7.3, 5.9, 4.5$  und  $2.0$  ppm im Verhältnis 4:1:2:1. (Die Substanz ist in  $\text{CDCl}_3$  nur z.T. löslich).

#### Versuch 3.1.2: Umsetzung von Lithium-2-pyrrolidon, 14, mit Diphenylborbromid

Bei  $-70^\circ\text{C}$  wurden unter Rühren 2.46g (10.0 mmol)  $\text{Ph}_2\text{BBr}$  in 15 ml Hexan zu einer Suspension von 0.86g (9.4 mmol) 14 in 20 ml Hexan getropft. Nach dem Auftauen auf RT und Rühren bei RT (einige h) wurde das Unlösliche abgefrittet, 2x mit je 10 ml Hexan nachgewaschen und im ÖV getrocknet;  $\delta^{11}\text{B}(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 4.9$  und  $0.3$  ppm.

Versuch 3.1.3: Umsetzung von Lithium-2-pyrrolidon, 14, mit B-Methoxy-9-borabicyclo[3.3.1]nonan

Zu 0.82g (9.0 mmol) 14, in 20 ml Hexan aufgeschlämmt, wurden bei RT 1.36g (1.45 ml; 8.9 mmol) 9-BBN-OMe in 10 ml Hexan getropft. Nach 9 h Kochen unter Rückfluß wurde das Unlösliche abgefrittet, 2x mit je 10 ml Hexan gewaschen und bei  $4 \times 10^{-3}$  Torr/RT getrocknet. Man erhielt 1.99g (92%) Lithium-9-borabicyclo[3.3.1]nonanylmethoxy-2-pyrrolidonylborat 31;  $\delta^{11}\text{B}(\text{d}_6\text{-DMSO}) = 3.9$  ppm; Smp.: 139 - 144°C. Bei 110 - 113°C fällt der hellorange, pulverige Feststoff zu einer hellbraunen, honigartigen Masse zusammen: u.U. Abspaltung von LiOMe.

$\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{BLiNO}_2$  (243.08)

ber. C 64.24% H 9.54% N 5.76%

gef. C 59.73% H 9.49% N 5.65%

Spektroskopische Daten: Tabelle 9 (S.54)

Versuch 3.1.4: Umsetzung von Lithium-2-pyrrolidon, 14, mit Trimethylamin-Boran

0.64g (7.0 mmol) 14 wurden in 25 ml Xylol vorgelegt. Durch einen Pulvertrichter wurden 0.6g (8.2 mmol)  $\text{BH}_3 \cdot \text{NMe}_3$  zugegeben. Während des Rückflußkochens wird Gasentwicklung beobachtet. Das Gas, das aus Sicherheitsgründen (mögliche

Bildung von  $B_2H_6$ ) nicht aufgefangen wurde, noch nach Amin und reagierte basisch. Anschließend wurde der farblose, feinkörnige Niederschlag abgefrittet, 3x mit je 10 ml Pentan gewaschen und im ÖV getrocknet. Man erhielt 0.64g (87%) Lithium-2-pyrrolidonboranat 34; 34 ist schlecht löslich in  $CDCl_3$ , gut dagegen in DMSO.  $\delta^{11}B(d_6\text{-DMSO}) = -14.7$  ppm; Smp.:  $> 295^\circ C$ , Substanz wird braun.

$C_4H_9BLiNO$  (104.87)

ber. C 45.81% H 8.65% N 13.36%

gef. C 38.77% H 8.76% N 12.26%

Spektroskopische Daten: Tabelle 9 (S.54)

Versuch 3.1.4.1: Umsetzung von Lithium-2-pyrrolidonylboranat, 34, mit 2-Pyrrolidonhydrochlorid

0.56g (5.3 mmol) 34 wurden als Suspension in 30 ml Toluol vorgelegt. Bei  $-40^\circ C$  wurden langsam und unter Rühren 0.74g (6.1 mmol) 2-Pyrrolidonhydrochlorid in fester Form zugegeben. Während des Auftauens auf RT setzt ab  $-30^\circ C$  Gasentwicklung ( $H_2$ ) ein. Die Gasmenge wurde volumetrisch bestimmt: 150 ml incl. Wärmeausdehnung (6.2 mmol; 293K). Da die Reaktionslösung lt.  $^{11}B$ -NMR-Spektrum noch 34 enthielt, wurde 2 h unter Rückfluß erhitzt. Der farblose Niederschlag wurde abgefrittet, 2x mit je 10 ml

Toluol gewaschen und im ÖV getrocknet: 1.33g. Da der Niederschlag LiCl enthalten sollte, wurden 1.17g in 35 ml THF aufgeschlämmt. Anschließend wurden das Ungelöste wieder abgefrittet, 2x mit je 10 ml THF nachgewaschen, im ÖV getrocknet und gewogen. Der Gewichtsverlust betrug 0.40g. Da nur 0.23g (5.3 mmol) LiCl entstanden sein konnten, wurde das Reaktionsprodukt z.T. in THF gelöst. In C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> ist das Produkt unlöslich.  $\delta^{11}\text{B}(\text{d}_6\text{-DMSO})$  des Niederschlags = 1.0 ppm; Smp. (unter Zers.): 195 - 224°C.

#### Versuche zu Kapitel 4

Versuch 4.1.1: a) Umsetzung von 2-Piperidon, 36, mit Tris(dimethylamino)boran

Zu 3.75g (37.8 mmol) 36 in 20 ml THF wurden bei RT unter Rühren 5.42g ( 6.6 ml; 37.9 mmol )  $\text{B}(\text{NMe}_2)_3$ , gelöst in 15 ml THF, getropft. Die klare Reaktionslösung enthielt auch nach 21 h Erhitzen unter Rückfluß ausschließlich unumgesetztes  $\text{B}(\text{NMe}_2)_3$  ( $\delta^{11}\text{B} = 27.5 \text{ ppm}$ ).

b) Umsetzung von  $\epsilon$ -Caprolactam, 37, mit Tris(dimethylamino)boran

5.0g (44.2 mmol) 37 wurden in 10 ml Methylenchlorid vorgelegt. Bei RT wurde langsam unter Rühren eine Lösung von 6.32g ( 7.6 ml; 44.2 mmol )  $\text{B}(\text{NMe}_2)_3$  in 10 ml Methylenchlorid zugetropft. Nach 8 h Rückflußkochen wurde, da immer noch ausschließlich  $\text{B}(\text{NMe}_2)_3$  ( $\delta^{11}\text{B} = 27.8 \text{ ppm}$ ) in der Reaktionslösung vorlag, Methylenchlorid gegen Xylol ersetzt. Weiteres Erhitzen unter Rückfluß lieferte 5.0g eines nicht identifizierbaren farblosen Niederschlags. Aus dem Filtrat erhielt man nach Abdestillieren des Lösungsmittels  $\text{B}(\text{NMe}_2)_3$  bei 46 - 55°C/5 Torr und 0.5g (5%) [ $\text{B}(\text{NMe}_2)_3\text{-O-}$ ] bei 75°C/ $7 \times 10^{-3}$  Torr;  $\delta^{11}\text{B}(\text{CDCl}_3) = 21.1 \text{ ppm}$  (Lit.:  $\delta^{11}\text{B}(\text{CH}_2\text{Cl}_2 = 21.0 \text{ ppm}^{41))$ ).

Spektroskopische Daten von  $[B\{NMe_2\}-O]_3$ : s. Versuch 1.2.5.b), S.120

Versuch 4.1.2: Umsetzung von 2-Piperidon, 36, mit n-Butyllithium

3.47g (35.0 mmol) 36 wurden in 25 ml Hexan (ungelöst) vorgelegt. Bei RT wurden langsam 23.3 ml (35.0 mmol) einer 1.56 M Lösung von n-BuLi in Hexan zugetropft. Da die sofort einsetzende Reaktion stark exotherm war, wurde gelegentlich mit einem Wasserbad gekühlt. Es fiel ein sehr voluminöser farbloser Niederschlag aus. Die Reaktionsmischung wurde bis zum Ende der Gasentwicklung 35 Min unter Rückfluß erhitzt. Entwickelte Gasmenge: 640 ml. (Ber.: 841 ml (35.0 mmol)/293 K). Das sehr hydrolyseempfindliche Lithium-2-piperidon 38 wurde abgefrittet, 3x mit je 10 ml Hexan gewaschen und bei  $4 \times 10^{-3}$  Torr/RT getrocknet: 2.78g (76%); Smp.:  $> 300^\circ C$ .

$C_5H_8LiNO$  (105.06)

ber. C 57.16% H 7.68% N 13.33% Li 6.60%

gef. C 52.17% H 7.34% N 11.11% Li 7.88%

Titration von LiOH mit 0.1n HCl gegen Methylrot

Spektroskopische Daten: Tabelle 10 (S.63)

Versuch 4.1.2.1: Umsetzung von Lithium-2-piperidon, 38, mit B-Methoxy-9-borabicyclo[3.3.1]nonan

Eine Lösung von 1.37g (1.45 ml; 9.0 mmol) 9-BBN-OMe in 20 ml Hexan wurde langsam unter Rühren zu einer Suspension von 0.9g (8.6 mmol) 38 in 20 ml Hexan getropft. Nach Rühren bei RT (24 h) enthielt die Reaktionslösung noch 50% 9-BBN-OMe ( $\delta^{11}\text{B} = 56.2$  ppm). Daher wurde unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wurde der farblose Niederschlag abgefrittet, 2x mit je 10 ml Hexan gewaschen und bei  $4 \times 10^{-3}$  Torr/RT getrocknet. Man erhielt 1.3g (59%, bezogen auf das Addukt) Lithium-9-borabicyclo[3.3.1]nonan-ylmethoxy-2-piperidonylborat 39;  $\delta^{11}\text{B}(\text{d}_6\text{-DMSO}) = 3.9$  ppm; Smp.: 135 - 140°C. Der Feststoff wurde bei 120°C hellgelb, fiel ab 125°C zusammen und wurde schaumig.

$\text{C}_{14}\text{H}_{25}\text{BLiNO}_2$  (257.11)

ber. C 65.40% H 9.80% N 5.45%

gef. C 60.17% H 9.46% N 6.28%

Spektroskopische Daten: Tabelle 10 (S.63)

## Versuche zu Kapitel 5

Versuch 5.1.1: a) Umsetzung von 1-Trimethylsilyl-2-piperidon, 40, mit 2-Chlor-1.3-dimethyl-1.3.2-diazaborolidin

1.81g (10.6 mmol) 40 wurden in 10 ml Methylenchlorid vorgelegt, auf  $-60^{\circ}\text{C}$  gekühlt und unter Rühren langsam mit 1.40g (10.6 mmol) 2-Chlor-1.3-dimethyl-1.3.2-diazaborolidin, gelöst in 5 ml Methylenchlorid, versetzt. Nach dem Auftauen auf RT enthielt die Reaktionsmischung nur Ausgangsverbindungen. Sie wurde daher 6 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wurde das Methylenchlorid abdestilliert. Die Destillation des Rückstands bei  $60^{\circ}\text{C}/1 \times 10^{-2}$  Torr über eine kleine Brücke lieferte 1.0g (49%) 1.3-Dimethyl-2-(2-piperidonyl)-1.3.2-diazaborolidin, 42 als farblose Flüssigkeit;  $\delta^{11}\text{B}(\text{CDCl}_3) = 27.4$  ppm (Schulter bei 23.5 ppm).

$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{BN}_3\text{O}$  (181.05)

ber. C 53.07% H 8.91% N 23.21%

gef. C 49.56% H 9.16% N 21.98%

Spektroskopische Daten: Tabelle 11 (S.69)

b) Umsetzung von 1-Trimethylsilyl- $\epsilon$ -caprolactam, 41, mit 2-Chlor-1.3-dimethyl-1.3.2-diazaborolidin

Bei  $-60^{\circ}\text{C}$  wurden unter Rühren zu einer Lösung von

2.36g (12.7 mmol) 41 in 10 ml Methylenchlorid, 1.68g (12.7 mmol) 2-Chlor-1.3-dimethyl-1.3.2-diazaborolidin in 5 ml Methylenchlorid getropft. Nach dem Auftauen auf RT wurde 6 h unter Rückfluß erhitzt. Methylenchlorid wurde abgezogen und der Rückstand über eine kleine Brücke destilliert. Man erhielt als Hauptfraktion bei  $89^{\circ}\text{C}/1 \times 10^{-2}$  Torr 1.89g (71%) 1.3-Dimethyl-2-(aza-2-cycloheptanonyl)-1.3.2-diazaborolidin 43 als farblosen, wachsartigen Feststoff;  $\delta^{11}\text{B}(\text{CDCl}_3) = 27.9$  ppm (Schulter bei 23.8 ppm).

$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{BN}_3\text{O}$  (195.07)

ber. C 55.41% H 9.30% N 21.54%

gef. C 53.54% H 9.05% N 22.57%

Spektroskopische Daten: Tabelle 11 (S.69)

Versuch 5.1.2: a) Umsetzung von 1-Trimethylsilyl-2-piperidon, 40, mit Diisopropylborchlorid

1.27g (7.4 mmol) 40 wurden in 15 ml Hexan gelöst und auf  $-70^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Unter Rühren wurden langsam 1.0g (7.6 mmol) Diisopropylborchlorid in 15 ml Hexan zugetropft. Beim Auftauen der Reaktionsmischung auf RT fiel ein farbloser Niederschlag aus. Er wurde abgefrittet, 2x mit je 10 ml Hexan nachgewaschen und im ÖV bei RT getrocknet. Die Sublimation des Rohprodukts bei  $7.6 \times 10^{-2}$  Torr und einer maximalen Ölbadtemperatur von

120°C lieferte 0.94g (65%) Diisopropyl-2-piperidonylboran 44;  $\delta^{11}\text{B}(\text{CDCl}_3/\text{C}_6\text{D}_6) = 51.6 \text{ ppm}$ ;  
Smp.: 120 - 124°C.

$\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{BNO}$  (195.12)

ber. C 67.72% H 11.37% N 7.19%

gef. C 67.32% H 11.52% N 7.28%

Spektroskopische Daten: Tabelle 11 (S.69)

Massenspektrum (70eV):  $m/e(\%)$

347 ( $<1/2\text{M}-\text{C}_3\text{H}_7$ ), 292 ( $<1/2\text{M}-\text{C}_5\text{H}_8\text{NO}$ ), 233 ( $<1/347- (\text{}^i\text{Pr})_2\text{BO}$ ),  
222 ( $<1$ ), 195 ( $<1/\text{M}$ ), 180 ( $1/\text{M}-15$ ), 167 ( $2/\text{M}-\text{CO}$ ), 152 ( $100/\text{M}-\text{C}_3\text{H}_7$ ), 136 ( $1/152-16$ ), 124 (1), 110 ( $2/152-\text{C}_3\text{H}_6$ ) - metastabiler Peak bei 79.6, 99 ( $3/2\text{-Piperidon}$ ), 82 (87), 70 ( $2/\text{C}_4\text{H}_8\text{N}$ ), 55 (17), 43 ( $11/\text{C}_3\text{H}_7$ ).

b) Umsetzung von 1-Trimethylsilyl- $\epsilon$ -caprolactam, 41, mit Diisopropylborchlorid

0.78g (5.9 mmol) Diisopropylborchlorid wurden in 20 ml Hexan gelöst und unter Rühren zu einer auf -70°C gekühlten Vorlage von 1.17g (6.3 mmol) 41 in 20 ml Hexan getropft. Die klare Reaktionslösung wurde nach dem Auftauen auf RT 4 h unter Rückfluß erhitzt. Hexan wurde abgezogen. Die Destillation des hellgelben Rückstands über eine kleine Brücke bei 52°C/0.2 Torr lieferte 0.8g (65%) Diisopropyl-(aza-2-cycloheptanonyl)boran 45 als farblose Flüssigkeit, die bei RT allmählich

erstarrt;  $\delta^{11}\text{B}(\text{CDCl}_3) \approx 17.7 \text{ ppm (90\%)} \text{ und } 51.6 \text{ ppm (10\%)}$ .

$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{BNO}$  (209.14)

ber. C 68.92% H 11.57% N 6.70%

gef. C 66.32% H 10.89% N 7.55%

Spektroskopische Daten: Tabelle 11 (S.69)

## II. Umsetzungen von ausgewählten Purin- und Pyrimidinderivaten mit Boranen

### Versuche zu Kapitel 1

Versuch 1.2.1: a) Umsetzung von 2.4-Bis-O-trimethylsilyluracil, 46, mit 2-Chlor-1.3-dimethyl-1.3.2-diazaborolidin 1.29g (5.0 mmol) 46 und 1.58g (11.9 mmol) Diazaborolidinchlorid wurden in 10 ml Methylenchlorid vorgelegt. Um die Abspaltung von  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  zu fördern, wurde das LM bei  $20^\circ\text{C}/4 \times 10^{-3}$  Torr abgezogen. Nach Zugabe von weiterem Methylenchlorid wurde dieser Vorgang noch 2x wiederholt. Da das Reaktionsgemisch immer noch Diazaborolidinchlorid ( $\delta^{11}\text{B} = 27.7$  ppm) enthielt, wurde in 15 ml Toluol 9 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wurde das Toluol abdestilliert und der erhaltene hellbraune Feststoff einer Sublimation unterworfen. Man erhielt 0.33g (22%) der Isomeren 49 und 50 mit  $\delta^{11}\text{B}(\text{CDCl}_3) = 26.6$  ppm 49 (Schulter bei 23.8 ppm 50); Smp. (unter Zers.):  $148 - 150^\circ\text{C}$ .

$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{B}_2\text{N}_6\text{O}_2$  (303.97)

ber. C 47.42% H 7.30% N 27.65%

gef. C 47.50% H 6.97% N 26.26%

Spektroskopische Daten: Tabelle 12 (S.82)

b) Umsetzung von 2.4-Bis-O-trimethylsilyluracil, 46, mit Bis(dimethylamino)borchlorid

Zu einer auf  $-55^{\circ}\text{C}$  gekühlten Vorlage von 1.56g (6.1 mmol) 46 in 20 ml Hexan wurde langsam unter Rühren eine Lösung von 1.64g (2.0 ml; 12.2 mmol) Bis(dimethylamino)borchlorid in 20 ml Hexan getropft. Während des Auftauens auf RT fiel ein farbloser Niederschlag aus. Nach Kochen unter Rückfluß (4 h) - die Reaktionslösung enthielt noch Bis(dimethylamino)borchlorid - wurde der Niederschlag abgefrittet, 2x mit je 10 ml Hexan gewaschen und im ÖV bei RT getrocknet: 1.1g (59%) Substitutionsprodukt;  $\delta^{11}\text{B}(\text{d}_6\text{-DMSO}) = 27.7$  und 2.2 ppm im Verhältnis 1:3.5; Smp.:  $>270^{\circ}\text{C}$ .

$\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{B}_2\text{N}_6\text{O}_2$  (308.00)

ber. C 46.80% H 8.51% N 27.29%

gef. C 40.55% H 6.23% N 22.38% (hydrolyseempfindlich)

Spektroskopische Daten: Tabelle 12 (S.82)

c) Umsetzung von 2.4-Bis-O-trimethylsilyluracil, 46, mit Bis(diethylamino)borchlorid

Gelöst in 20 ml Hexan, wurden 1.76g (6.9 mmol) 46 vorgelegt und auf  $-50^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Unter Rühren wurde sehr langsam die Lösung von 2.62g (2.9 ml; 13.7 mmol) Bis(diethylamino)borchlorid zuge-  
tropft. Nach dem Auftauen auf RT enthielt die

Reaktionslösung geringe Mengen eines hellgelben Niederschlags. Da die Ausgangsverbindungen noch nicht vollständig abreagiert hatten, wurde 4 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wurde der Feststoff abgefrittet, 1x mit 10 ml Hexan gewaschen und im ÖV getrocknet: 0.5g (17% Substitutionsprodukt);  $\delta^{11}\text{B}(\text{CDCl}_3) = 1.9 \text{ ppm}$ ; Smp. (unter Zers.):  $>270^\circ\text{C}$ .

$\text{C}_{20}\text{H}_{42}\text{B}_2\text{N}_6\text{O}_2$  (420.22)

ber. C 57.17% H 10.07% N 20.00%

gef. C 44.51% H 7.23% N 19.41% (hydrolyseempfindlich)

Aus dem Filtrat erhielt man nach Abziehen des LM eine braune ölige Flüssigkeit, die weder durch Destillation noch durch Sublimation zu reinigen war;  $\delta^{11}\text{B}(\text{C}_6\text{D}_6) = 26.2$  und  $2.4 \text{ ppm}$  im Verhältnis 6:1.

Spektroskopische Daten: Tabelle 12 (S.82)

Versuch 1.2.2: a) Umsetzung von 2.4-Bis-O-trimethylsilyluracil, 46, mit Dimethylborbromid

2.34g (9.1 mmol) 46 wurden in 20 ml Hexan gelöst und auf  $-60^\circ\text{C}$  gekühlt. Langsam wurden unter Rühren 2.25g (1.8 ml; 18.6 mmol)  $\text{Me}_2\text{BBr}$  in 20 ml Hexan zugetropft, wobei ein sehr voluminöser, farbloser Niederschlag entstand, der sich beim Auftauen auf RT fast völlig auflöste. Im Laufe

einiger Stunden fiel wieder ein farbloser Niederschlag aus, der, da die Reaktionslösung als borhaltige Komponente nur noch  $\text{Me}_3\text{B}$  ( $\delta^{11}\text{B} = 86.5$  ppm) enthielt, abgefrittet, 2x mit je 10 ml Hexan gewaschen und bei  $\text{RT}/4 \times 10^{-3}$  Torr getrocknet wurde: 1.41g (81% Substitutionsprodukt);  $\delta^{11}\text{B}(\text{CDCl}_3) = 54.0$  ppm,  $\delta^{11}\text{B}(\text{d}_6\text{-DMSO}) = 11.8$  ppm; Smp.:  $> 335^\circ\text{C}$ . Zersetzung ab  $200^\circ\text{C}$ , die Substanz wird dunkelbraun. Ein Sublimationsversuch bei  $4 \times 10^{-3}$  Torr und  $100^\circ\text{C}$  Ölbadtemperatur mißlingt, da keine Substanz übergeht.

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{B}_2\text{N}_2\text{O}_2$  (191.83)

ber. C 50.09% H 7.36% N 14.60%

gef. C 39.45% H 4.92% N 15.70%

Spektroskopische Daten: Tabelle 13 (S.86)

b) Umsetzung von 2.4-Bis-O-trimethylsilyluracil, 46, mit Diphenylborbromid

1.90g (7.4 mmol) 46 wurden in 20 ml Hexan gelöst vorgelegt. 3.50g (14.3 mmol)  $\text{Ph}_2\text{BBr}$ , gelöst in 7 ml Hexan, wurden langsam bei RT zugetropft, wobei sich das Reaktionsgemisch leicht erwärmte und ein farbloser Niederschlag auszufallen begann. Nach einstündigem Kochen unter Rückfluß wurde dieser abgefrittet, 2x mit je 10 ml Hexan gewaschen und bei  $\text{RT}/4 \times 10^{-3}$  Torr getrocknet: 2.84g (90%) Substitutionsprodukt;

$\delta^{11}\text{B}(\text{CDCl}_3/\text{C}_6\text{D}_6) = 45.5 \text{ ppm}$ ;  $\delta^{11}\text{B}(\text{d}_6\text{-DMSO}) = 8.9 \text{ ppm}$ ; Smp.:  $> 300^\circ\text{C}$ ; Zersetzung ab  $170^\circ\text{C}$ . Ein Sublimationsversuch bei  $4 \times 10^{-3}$  Torr und  $140^\circ\text{C}$  Ölbadtemperatur blieb erfolglos.

$\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{B}_2\text{N}_2\text{O}_2$  (440.12)

ber. C 76.41% H 5.04% N 6.36%

gef. C 62.62% H 5.19% N 6.41% (teilweise Hydrolyse zu Uracil)

Spektroskopische Daten: Tabelle 13 (S.86)

Massenspektrum (70eV):  $m/e(\%)$

346 (11/( $\text{Ph}_2\text{B}$ ) $_2\text{O}$ ), 312 (13/M- $\text{C}_6\text{H}_5$ , - $\text{C}_4\text{H}_3$ ), 269 (3/346- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 242 (9/ $\text{Ph}_3\text{B}$ ), 182 (17/ $\text{Ph}_2\text{BOH}$ ), 181 (6/ $\text{Ph}_2\text{BO}$ ), 165 (42/ $\text{Ph}_2\text{B}$ ), 146 (15), 105 (15), 104 (11), 78 (100/ $\text{C}_6\text{H}_6$ ), 77 (44/ $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 51 (41/ $\text{C}_4\text{H}_3$ ).

c) Umsetzung von 2.4-Bis-O-trimethylsilyluracil, 46, mit Diisopropylborchlorid

Zu einer auf  $-70^\circ\text{C}$  gekühlten Lösung von 1.69g (6.6 mmol) 46 in 15 ml Methylenchlorid wurden unter Rühren 1.78g (1.3 ml; 13.4 mmol) Diisopropylborchlorid in 10 ml Methylenchlorid getropft. Beim Auftauen auf RT fiel ab  $-40^\circ\text{C}$  ein farbloser Niederschlag aus. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde 1 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wurde der Feststoff abgefrittet, 2x mit je 10 ml Methylenchlorid gewaschen und im ÖV getrocknet. Die Sublimation bei  $4 \times 10^{-3}$  Torr/

140°C Ölbadtemperatur liefert 0.75g (37%) des äußerst hydrolyseempfindlichen 1.3-Bis-N-diisopropylboryluracils 57;  $\delta^{11}\text{B}(\text{CDCl}_3) = 52.2 \text{ ppm}$ ; Smp. (unter Zers.): 148 - 151°C.

$\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{B}_2\text{N}_2\text{O}_2$  (304.05)

ber. C 63.21% H 9.95% N 9.21%

gef. C 46.87% H 7.26% N 9.42%

Die Substanz wurde beim Einwiegen zur Analyse trotz Schutzmaßnahmen braun - Zersetzung.

Spektroskopische Daten: Tabelle 13 (S.86)

Massenspektrum (70eV):  $m/e(\%)$

191 (2/M-OB<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>), 167 (88/C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>BN<sub>2</sub>O), 166 (42), 139 (6), 125 (13/COB<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>), 112 (30/Uracil), 97 (24/B<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>), 83 (8), 81 (7), 71 (25), 69 (21/B<sub>2</sub>Et<sub>2</sub>), 58 (21), 55 (16), 53 (13), 43 (86/C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), 41 (100/C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>).

Versuch 1.2.3: Umsetzung von 2.4-Bis-O-trimethylsilyluracil, 46, mit B-Methoxy-9-borabicyclo[3.3.1]nonan

Bei RT wurden langsam unter Rühren 2.66g (2.9 ml; 17.5 mmol) 9-BBN-OMe in 20 ml Hexan zu 2.20g (8.6 mmol) 46 in 20 ml Hexan getropft. Im Laufe von 2 d fiel (bei RT) ein farbloser Niederschlag aus. Er wurde abgefrittet, 2x mit je 10 ml Hexan nachgewaschen und im ÖV getrocknet: 1.79g (59% Substitutionsprodukt);  $\delta^{11}\text{B}(\text{CDCl}_3/\text{DMSO}) = 56.6 \text{ ppm}$ ; Smp. (unter Zers.): 225 - 231°C. Der Fest-

stoff ist äußerst schlecht löslich in organischen  
LM (Hexan,  $\text{CDCl}_3$ , DMSO,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ).

$\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{B}_2\text{N}_2\text{O}_2$  (352.10)

ber. C 68.23% H 8.59% N 7.96%

gef. C 59.57% H 8.58% N 8.93%

## Versuche zu Kapitel 2

Versuch 2.1: a) Umsetzung von 2.6.9-Tris-N,N',O-trimethylsilylguanin, 47, mit 2-Chlor-1.3-dimethyl-1.3.2-diazaborolidin

In 10 ml Methylenchlorid wurden 1.24g (3.4 mmol) 47 und 1.34g (10.1 mmol) Diazaborolidinchlorid vorgelegt. Um abgespaltenes  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  aus dem GW zu entfernen, wurde das LM abgezogen. Nach Zugabe von weiterem LM wurde dieser Vorgang noch 2x wiederholt. Die Reaktionsmischung enthielt anschließend aber als Bor-Komponente nur Diazaborolidinchlorid ( $\delta^{11}\text{B} = 27.5 \text{ ppm}$ ). Daher wurde 22 h "in Substanz" erhitzt (Ölbadtemperatur max.  $130^\circ\text{C}$ ). Im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) fanden sich dann ein Hauptsignal bei 27.7 ppm (Diazaborolidinchlorid) und zwei Signale bei 9.0 + 5.5 ppm, im Verhältnis 5:2. Die Sublimation bei  $4 \times 10^{-3}$  Torr/Ölbadtemperatur bis  $140^\circ\text{C}$  des braunen Rückstands liefert geringe Mengen eines farblosen Feststoffs mit  $\delta^{11}\text{B}(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 24.6, 8.9$  und  $4.0 \text{ ppm}$  im Verhältnis 7.5:4:1. Ähnlich ist das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum des Sublimationsrückstands mit Signalen bei 24.8, 8.8 und 4.3 ppm.

b) Umsetzung von 2.6.9-Tris-N,N',O-trimethylsilylguanin, 47, mit Diisopropylborchlorid

Bei  $-50^\circ\text{C}$  wurde unter Rühren zu einer Lösung von

0.8g (2.2 mmol) 47 in 10 ml Methylenchlorid ein Überschuß von Diisopropylborchlorid (2.2g; 16.6 mmol) in 20 ml Methylenchlorid getropft. Die hellgelbe Lösung wurde 9 h unter Rückfluß erhitzt, bis sie lt.  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum kein  $i\text{Pr}_2\text{BCl}$  mehr enthielt. Nach Abziehen des LM lag ein farbloser, kristalliner Feststoff mit  $\delta^{11}\text{B}(\text{CDCl}_3) = 34.8$  und 6.6 ppm etwa im Verhältnis 1:1 vor. Der Feststoff enthielt sehr wenig Bor.

c) Umsetzung von 2.6.9-Tris-N,N',O-trimethylsilylguanin, 47, mit B-Methoxy-9-borabicyclo[3.3.1]nonan

1.59g (4.3 mmol) 47 wurden in 20 ml Hexan (schlecht löslich) vorgelegt. Bei RT wurden langsam unter Rühren 2.06g ((2.1 ml; 13.6 mmol) 9-BBN-OMe in 20 ml Hexan zugetropft. Während des Zutropfens wurde die Reaktionsmischung immer zäher und bei Beendigung war sie geleeartig fest und konnte auch durch Zugabe von weiteren 20 ml Hexan nicht verflüssigt werden. Die Mischung, die auch in Methylenchlorid nur sehr wenig löslich war, enthielt 9-BBN-OMe ( $\delta^{11}\text{B} = 56.8$  ppm). Nach Abziehen des LM blieb ein hellgelber, in DMSO,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{C}_6\text{D}_6$  schlecht löslicher Feststoff zurück;  $\delta^{11}\text{B} = 57.3$  ppm.

### III. Umsetzungen von N,N'-Bis(trimethylsilyl)harnstoff mit Boranen

Versuch 1.2: a) Umsetzung von N,N'-Bis(trimethylsilyl)harnstoff, 60, mit Phenylbordichlorid in Hexan

1.99g (9.7 mmol) 60 wurden in 20 ml Hexan suspendiert vorgelegt. Bei RT wurde eine Lösung von 1.53g (9.6 mmol)  $\text{Ph}_2\text{BCl}$  in 10 ml Hexan relativ rasch zutropft. Nach 1 h Kochen unter Rückfluß war die Reaktionslösung frei von Borverbindungen. Der gebildete farblose Niederschlag wurde abgefrittet, 2x mit je 10 ml Hexan gewaschen und bei  $\text{RT}/4 \times 10^{-3}$  Torr getrocknet: 2.01g (82%) 62;  $\delta^{11\text{B}}$  ( $\text{DMSO}/\text{C}_6\text{D}_6$ ) = 0.3 ppm; Smp.:  $> 295^\circ\text{C}$ , Zers. ab  $260^\circ\text{C}$ .

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{BClN}_2\text{OSi}$  (254.58)

ber. C 47.18% H 6.33% N 11.00% Cl 13.92%

gef. C 46.04% H 6.24% N 13.51% Cl 10.85%

Massenspektrum (70eV):  $m/e(\%)$

356 (3), 341 (6), 312 (7), 250 (52/ $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{B}_2\text{N}_2\text{O}_2$ ), 249 (46/ $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{B}_2\text{N}_3\text{O}$ ), 207 (9/ $\text{C}_7\text{H}_8\text{B}_2\text{ClN}_3\text{O}$ ), 189 (5/ $\text{C}_8\text{H}_8\text{BN}_3\text{O}_2$ ), 147 (100/ $\text{Me}_3\text{SiN}(\text{H})\text{SiHMe}_2$ ), 108 (49), 103 (38/ $\text{Me}_3\text{SiN}(\text{H})\text{Me}$ ), 77 (39/ $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 73 (41/ $\text{Me}_3\text{Si}$ ).

b) Umsetzung von N,N'-Bis(trimethylsilyl)harnstoff, 60, mit Phenylbordichlorid in Benzol

2.2g (10.8 mmol) 60 wurden in 40 ml Benzol vorgelegt. 60 löst sich in Benzol nicht oder nur teilweise. 1.9g (12.0 mmol) PhBCl<sub>2</sub>, in 20 ml Benzol gelöst, wurden unter starkem Rühren bei RT rasch zugetropft. Es wurde 2 h unter Rückfluß erhitzt, danach der farblose Niederschlag abgefrittet und bei RT/4x10<sup>-3</sup> Torr getrocknet: 1.81g (66%) 62;  $\delta^{11}\text{B}(\text{d}_6\text{-DMSO}) = -0.4 \text{ ppm}$ ; Smp.: > 295°C.

C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>BClN<sub>2</sub>OSi (254.58)

ber. C 47.18% H 6.33% N 11.00% Cl 13.92%

gef. C 44.60% H 5.55% N 19.82% Cl 10.27%

Versuch 1.3: Umsetzung von N,N'-Bis(trimethylsilyl)harnstoff, 60, mit 2.2.6.6-Tetramethylpiperidinobordichlorid

Bei RT wurden zu 1.41g (6.9 mmol) 60, suspendiert vorgelegt in 20 ml Hexan, 1.48g (6.7 mmol) tmpBCl<sub>2</sub> in 10 ml Hexan getropft. Die Reaktionsmischung erwärmte sich ganz leicht. Als nach 3stündigem Rückflußkochen die Reaktionsmischung laut <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum kein Bor mehr enthielt, wurde der farblose Niederschlag abgefrittet, 2x mit je 10 ml Hexan gewaschen und bei RT/4x10<sup>-3</sup> Torr getrocknet: 1.54g (73%) 63;  $\delta^{11}\text{B}(\text{d}_6\text{-DMSO}) = -1.0 \text{ ppm}$ ; Smp.: > 290°C, Zers. ab 205°C.

$C_{13}H_{29}BClN_3OSi$  (317.76)

ber. C 49.14% H 9.20% N 13.22% Cl 11.16%

gef. C 46.61% H 8.94% N 13.14% Cl 10.31%

Spektroskopische Daten: Tabelle 14 (S.98)

#### IV. Versuche zur Darstellung eines boranalogen Phenylalanins

Versuch 1.2.1: Umsetzung von Trimethylamin-benzylhydridoiodoboran, 67, mit NaCN in Methylenchlorid

Zu einer Lösung von 0.29g (1.0 mmol) 67 in 30 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurden 0.17g (3.5 mmol) NaCN und 20 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zugegeben. Das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum zeigt nach 30 Min Rückflußkochen nur ein Signal bei  $\delta^{11}\text{B} = 3.6$  ppm, d,  $^1\text{J}(^{11}\text{B}^1\text{H}) = 144$  Hz, das der Ausgangsverbindung 67 entspricht. Auch weiteres 6-stündiges Rückflußkochen brachte keine Veränderung. Es findet keine Reaktion statt.

Versuch 1.2.2: Umsetzung von Trimethylamin-benzylhydridoiodoboran, 67, mit NaCN in Toluol

0.55g (1.9 mmol) 67 und 0.09g (1.8 mmol) NaCN wurden vorgelegt und mit 30 ml Toluol versetzt. Die Reaktionsmischung wurde langsam erwärmt. Als das Ölbad  $110^\circ\text{C}$  erreicht hatte, wurde dem Gemisch eine Probe entnommen und  $^{11}\text{B}$ -NMR-spektroskopisch untersucht: Es wurde nur 67 nachgewiesen (s.u.). Anschließend wurde noch 7 h unter Rückfluß erhitzt. Das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum zeigte danach nur das Signal bei 0.4 ppm, d,  $^1\text{J}(^{11}\text{B}^1\text{H}) = 121$  Hz, das 67 entspricht.

Versuch 1.2.3: Umsetzung von Trimethylamin-benzylhydridoiodoboran, 67, mit AgCN in Methylenchlorid

1.03g (3.6 mmol) 67 und 0.52g (3.9 mmol) AgCN wurden in fester Form vorgelegt und mit 50 ml Methylenchlorid versetzt. Nach 2 h Erhitzen unter Rückfluß und anschließendem Rühren bei RT für einige Tage enthielt die Reaktionslösung ein Produktgemisch, erkenntlich an  $\delta^{11}\text{B} = 5.8, 0.4, -1.8$  und  $-7.0$  (68) ppm. Der Ansatz wurde daraufhin verworfen.

Versuch 1.2.4: Umsetzung von Trimethylamin-benzylhydridoiodoboran, 67, mit  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  in Methylenchlorid

Zu einer Lösung von 0.34g (1.2 mmol) 67 in 30 ml Methylenchlorid wurden 0.19g (0.8 mmol)  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  in fester Form zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 3 h bei Lichtausschluß unter Rückfluß erhitzt. Man erhielt eine klare, hellgelbe Lösung.  $\delta^{11}\text{B} = -4.5$  ppm. Es dürfte sich hierbei um 68 handeln, allerdings befand sich entstandenes  $\text{HgI}_2$  auch in Lösung.

Versuch 1.2.5: Umsetzung von Trimethylamin-benzylhydridoiodoboran, 67, mit  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  in Toluol

1.46g (5.8 mmol)  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  wurden aus einem Tropftrichter mit 30 ml Toluol in eine Lösung von 3.30g (11.4 mmol) 67 in 120 ml Toluol gespült.

Das Reaktionsgefäß wurde gegen Lichteinfluß mit Aluminiumfolie geschützt. Es wurde sehr langsam erwärmt und 3 h unter Rückfluß gehalten. Anschließend wurde noch einige h bei RT gerührt. Man erhielt eine farblose Lösung und einen gelben Niederschlag, der allmählich grün-gelb wurde ( $\text{Hg-I}_2$ ). Das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum der Lösung zeigt zwei Signale bei -7.6 ppm, d,  $^1J(^{11}\text{B}^1\text{H}) = 107 \text{ Hz}$  (68) und bei -30.9 ppm, d,  $^1J(^{11}\text{B}^1\text{H}) = 113 \text{ Hz}$  etwa im Verhältnis 9:1. Der Niederschlag, der kein Bor mehr enthielt, wurde abgefrittet. Das Filtrat wurde mit 10 ml Pentan versetzt, um eine Ausfällung von 68 zu erreichen, was aber nicht gelang. Nach Abziehen der LM im ÖV blieb ein orangefarbenes Öl zurück, das in der Kälte kristallisierte. Überstehendes LM wurde abpipetiert und die Kristalle wurden bei  $\text{RT}/4 \times 10^{-3} \text{ Torr}$  getrocknet: 0.7g (33%). Umkristallisation aus einer  $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ -Mischung; man erhält reines 68 mit  $\delta^{11}\text{B}(\text{CDCl}_3) = -6.9 \text{ ppm}$ , d,  $^1J(^{11}\text{B}^1\text{H}) = 103.6 \text{ Hz}$ ; Smp.: 120 - 126°C.

$\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{BN}_2$  (188.08)

ber. C 70.25% H 9.11% N 14.89%

gef. C 69.05% H 8.75% N 13.15%

Spektroskopische Daten: Tabelle 15 (S.103)

Massenspektrum (70eV): m/e(%)

188 (16/M<sup>+</sup>), 173 (1/M-15), 97 (100/M-PhCH<sub>2</sub>), 91 (15/C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>), 81 (23/M-PhCH<sub>2</sub>, -CH<sub>3</sub>, -H), 77 (1/C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 69 (2), 65 (7/C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 58 (49/N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)), 51 (2/C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>), 42 (8/N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 39 (4/C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>).

Versuch 1.4.1: Umsetzung von Trimethylamin-benzylboran 66 mit ICN und Triethylamin

Zu einer Lösung von 0.54g (3.3 mmol) 66 und 0.34g (3.3 mmol) Et<sub>3</sub>N in 30 ml Toluol wurde langsam eine Lösung von 0.46g (3.0 mmol) ICN in 30 ml Toluol zugetropft. Die ursprünglich farblose Reaktionslösung färbte sich schnell orange-rot und später braun. Außerdem bildete sich ein brauner NS. Da bei RT keine Reaktion mit 66 stattfand (in der Reaktionslösung befindet sich nur 66 mit  $\delta^{11}\text{B} = -1.6$  ppm, t) wurde 3 h unter Rückfluß erhitzt: <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum der Lösung:  $\delta = -1.4$  ppm, t, 66;  $= -7.3$  ppm, d, 68 und  $= -31.1$  ppm, d, 69; etwa im Verhältnis 2:1:1. Das Gemisch wurde weitere 6 h erwärmt (Ölbadtemp.: 100°C). <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum:  $\delta = -1.4$  ppm (66);  $= -7.5$  ppm (68) und  $= -31.5$  ppm (69). Die Menge an 68 hat sich vermehrt. Zu der Reaktionsmischung wurden weitere 0.36g (3.6 mmol) Et<sub>3</sub>N zupipettiert und 0.44g (2.9 mmol) ICN in 15 ml Toluol zuge- tropft. Es wurde wieder 6 h unter Rückfluß erhitzt. Danach lagen ein dunkelbrauner Nieder- schlag und eine dunkelbraune Lösung vor. Der

Niederschlag, der lt.  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum fast kein Bor mehr enthielt, wurde abgefrittet.  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum der Lösung:  $\delta = -6.8$  ppm, d,  $^1\text{J}(^{11}\text{B}^1\text{H}) = 110$  Hz (68, Hauptmenge);  $= -10.5$  ppm;  $= -30.0$  ppm. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum erhielt man ein braunes Öl, das weder durch Kristallisation noch durch Destillation zu reinigen war.

Versuch 1.4.2: Umsetzung von Trimethylamin-benzylboran 66 mit  $\text{Hg}(\text{CN})_2$

Eine Suspension von 1.68g (6.7 mmol)  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  in 25 ml Toluol wurde vorgelegt. Das LM wurde zum Sieden erhitzt und eine Lösung von 0.98g (6.0 mmol) 66 in 25 ml Toluol wurde zugetropft. Nach insgesamt 5.5 h Erhitzen unter Rückfluß wurde vom entstandenen Niederschlag abgefrittet. Es hatten sich 1.33g (6.6 mmol, 100%) Quecksilber gebildet.  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum der hellgelben Lösung:  $\delta = -1.2$  ppm, m, 66;  $= -7.0$  ppm, d,  $^1\text{J}(^{11}\text{B}^1\text{H}) = 100$  Hz, 68;  $= -30.0$  ppm, d,  $^1\text{J}(^{11}\text{B}^1\text{H}) = 95 - 100$  Hz, 69; etwa im Verhältnis 1:2:2. Die Lösung wurde 4x mit je 25 ml  $\text{H}_2\text{O}$  dest. extrahiert und die organische Phase über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Toluol wurde bei RT/45 Torr abdestilliert.  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) des hellgelben, festen Rückstands:  $\delta = -1.7$  ppm, m, 66;  $= -6.4$  ppm, d, 68 und  $= -30.1$  ppm, d, 69 etwa im Verhältnis 1:1:2. Bei einem

Sublimationsversuch bei  $4 \times 10^{-3}$  Torr/Ölbadtemperatur max.  $140^{\circ}\text{C}$  ging keinerlei Substanz über.

## Literatur

- 1) W.Saenger, Angew.Chem. 85, 680 (1973).
- 2) a) J.D.Watson, The Molecular Biology of the Gene. Benjamin, New York 1965.  
b) A.L.Lehninger, Biochemistry. Worth Publishers, New York 1970.  
c) P.Karlson, Kurzes Lehrbuch der Biochemie. Thieme, Stuttgart 1966.
- 3) A.L.Lehninger, Biochemie. Verlag Chemie, Weinheim 1979.
- 4) a) J.H.Extton u. C.R.Park, Pharmakol.Rev. 18, 181 (1966).  
b) R.W.Butcher, *ibid.* 18, 237 (1966).  
c) E.W.Sutherland u. G.A.Robison, *ibid.* 18, 145 (1966).
- 5) J.D.Watson u. F.H.C.Crick, Nature 171, 737 (1953).
- 6) a) M.W.Nirenberg u. J.H.Matthaei, Proc.Natl.Acad.Sci. (U.S.) 47, 1588 (1961).  
b) M.W.Nirenberg u. P.Leder, Science 145, 1399 (1964).
- 7) a) H.G.Khorana u. K.Kleppe, Nature 227, 27 (1970).  
b) H.G.Khorana et al., J.Mol.Biol. 72, 209-522 (1972).
- 8) J.L.Boone, U.S.Borax&Chemical Corp. (U.S.P. 3060234 [1962]; C.A. 58, 5704 [1963]).
- 9) R.F.Schinazi u. W.H.Prusoff, Tetrahedron Lett. 1978, 4981.
- 10) a) T.K.Liao, E.G.Podrebarac u. C.C.Cheng, J.Amer.Chem. Soc. 86, 1869 (1964).  
b) H.Hatanaka, A.H.Soloway u. H.Sweet, Neurochirurgia 10, 87 (1967).
- 11) W.Kliegel, Bor in Biologie, Medizin und Pharmazie, 611

mit Literaturhinweisen, Springer Verlag, Heidelberg  
1980.

- 12) A.Maitra, Indian J.Chem. B16, 85 (1978).
- 13) S.S.Chissick, J.Amer.Chem.Soc. 83, 2708 (1961).
- 14) H.Zimmer, E.R.Andrews u. A.D.Sill, Arzneimittel-Forsch. 17, 607 (1967).
- 15) V.V.Kanabur u. S.H.Dandegaonker, Current Sci. (India) 46, 225 (1977).
- 16) a) A.B.Borkovek, J.A.Settepani, G.C.La Brecque u. R.L.Fye, J.Econ.Entomol. 62, 1472 (1969).  
b) J.A.Settepani, J.B.Stokes u. A.B.Borkovek, J.Med.Chem. 13, 128 (1970).
- 17) K.C.Nainan u. G.E.Ryschkewitsch, Inorg.Chem. 8, 2671 (1969).
- 18) H.Nöth, H.Vahrenkamp u. B.Wrackmeyer, Unpublished results (1976).
- 19) D.E.Young, G.E.McAchran u. S.G.Shore, J.Amer.Chem.Soc. 88, 4390 (1966).
- 20) W.Maringgele u. A.Meller, Z.anorg.allg.Chem. 433, 94 (1977).
- 21) E.A.C.Lucken, A.Meller u. W.Gerger, Z.Naturforsch. B30, 286 (1975).
- 22) a) W.Maringgele, Z.anorg.allg.Chem. 468, 99 (1980).  
b) W.Gerrard u. M.F.Lappert, J.Chem.Soc. 1960, 2141.  
c) W.Gerrard, M.F.Lappert, H.Pyszora u. J.W.Wallis, J.Chem. Soc. 1960, 2144.
- 23) O.Bohunovsky, S.C.Jain u. R.Rivest, Can.J.Chem. 47, 1689 (1969).

- 24) a) P.Schweizer, Dissertation, Universität München, 1965  
und dort zitierte Literatur.  
b) B.M.Mikhailov, B.L.Scheludjakow u. T.A.Schegolewa, Isv.  
Akad.Nauk.SSSR, Otdel Khim.Nauk. 1962, 1698.
- 25) H.O.Kalinowski, S.Berger u. S.Braun,  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektro-  
skopie. Thieme, Stuttgart 1984.
- 26) Hollemann-Wiberg, Lehrbuch der anorganischen Chemie.  
81.-90. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin 1976.
- 27) S.Weber, Dissertation, Universität München, 1984.
- 28) a) M.Tsuboi, Bull.Chem.Soc.Jap. 22, 255 (1949).  
b) M.Tsuboi, ibid. 22, 215 (1949).  
c) M.Tsuboi, ibid. 24, 75 (1951).  
d) H.E.Affsprung, S.D.Christian u. J.D.Worley, Spectrochim.  
Acta 20, 1415 (1964).  
e) R.C.Lord u. T.J.Porro, Z.Elektrochem. 64, 672 (1960).
- 29) C.Y.S.Chen u. C.A.Swenson, J.Phys.Chem. 73, 1363 (1969).
- 30) W.Klemperer, M.W.Cronyn, A.H.Maki u. G.C.Pimentel, J.  
Amer.Chem.Soc. 76, 5846 (1954).
- 31) V.A.Dorokhov, L.I.Lavrinovich, I.P.Yakovlev u. B.M.Mik-  
hailov, Zh.Obshch.Khim. 41, 2501 (1971).
- 32) M.Rothe u. T.Toth, Chem.Ber. 99, 3820 (1966).
- 33) a) H.Nöth, Z.Naturforsch. B16, 618 (1961).  
b) A.B.Burg u. R.I.Kuljian, J.Amer.Chem.Soc. 72, 3103  
(1950).  
c) S.Sijushi u. S.Witz, J.Amer.Chem.Soc. 79, 2447 (1957).  
d) E.A.V.Ebsworth u. H.J.Emeleus, J.Chem.Soc. 1958, 2150.
- 34) B.Wrackmeyer u. R.Köster, Chem.Ber. 115, 2022 (1982).
- 35) H.Nöth u. R.Staudigl, Z.anorg.Chem. 481, 41 (1981).

- 36) R.Köster u. G.Seidel, Liebigs Ann.Chem. 1977, 1837.
- 37) S.Trofimenko, J.Amer.Chem.Soc. 89, 4984 (1967).
- 38) B.K.Hunter u. L.W.Reeves, Can.J.Chem. 46, 1399 (1968).
- 39) R.K.Harris u. B.J.Kimber, J.Magn.Res. 17, 174 (1975).
- 40) W.Maringgele u. A.Meller, Chem.Ber. 111, 538 (1978).
- 41) H.Nöth u. B.Wrackmeyer, Chem.Ber. 106, 1145 (1973).
- 42) K.Anton, Dissertation, Universität München, 1982.
- 43) H.Prigge, Dissertation, Universität München, 1983.
- 44) C.S.Cundy u. H.Nöth, J.Organomet.Chem. 30, 135 (1971).
- 45) W.Becker, W.Beck, H.Nöth u. B.Wrackmeyer, Chem.Ber. 105, 2883 (1972).
- 46) L.H.Toporcer, R.E.Dessy u. S.I.E.Green, Inorg.Chem. 4, 1649 (1965).
- 47) R.Köster u. G.Seidel, Mülheim a. d. Ruhr, unveröffentlicht, 1976.
- 48) B.M.Mikhailov, M.E.Gurskii u. D.G.Pershin, J.Organometal.Chem. 246, 19 (1983).
- 49) P.C.Keller, J.Amer.Chem.Soc. 91, 1231 (1969).
- 50) O.T.Beachley u. B.Washburn, Inorg.Chem. 14, 120 (1975).
- 51) D.Sedlak, Dissertation, Universität München, 1982.
- 52) a) H.Nöth u. P.Schweizer, Chem.Ber. 97, 1464 (1964).  
b) J.Goubeau u. H.Keller, Z.Anorg.Allg.Chem. 267, 1 (1951).
- 53) D.Nölle, H.Nöth u. W.Winterstein, Z.Anorg.Allg.Chem. 406, 235 (1974).
- 54) Y.Yamamoto u. H.Kimura, Chem.Pharm.Bull. 24, 1236 (1976).
- 55) K.L.Williamson u. J.D.Roberts, J.Amer.Chem.Soc. 98,

- 5082 (1976).
- 56) R.Huisgen, H.Brade, H.Walz u. I.Glogger, Chem.Ber. 90, 1437 (1957).
- 57) R.Huisgen u. H.Brade, Chem.Ber. 90, 1432 (1957).
- 58) S.A.Matlin, P.G.Sammes u. R.M.Upton, J.Chem.Soc.Perkin I, 2478 (1979).
- 59) P.R.Srinivasan, S.P.Gupta u. S.-Y.Chen, J.Magn.Res. 46, 163 (1982).
- 60) a) B.M.Mikhailov u. V.A.Dorokhov, Izv.Akad.NaukSSSR, Otd. Khim. 1970, 1446.  
b) B.M.Mikhailov, V.A.Dorokhov, V.S.Bogdanov, I.P.Iakovlev u. A.P.Naumov, Dokl.Akad.NaukSSSR 194, 595 (1970).
- 61) W.Maringgele u. A.Meller, Z.anorg.allg.Chem. 43b, 173 (1977).
- 62) W.Maringgele u. A.Meller, Mh.Chem. 110, 473 (1979).
- 63) W.Maringgele u. A.Meller, Chem.Ber. 112, 1595 (1979).
- 64) W.Maringgele, G.M.Sheldrick, A.Meller u. M.Noltemeyer, Chem.Ber. 117, 2112 (1984).
- 65) T.Nishimura u. I.Iwai, Chem.Pharm.Bull. 12, 352 (1964).
- 66) Y.Sasaki u. T.Hashizume, Anal.Biochem. 16, 1 (1966).
- 67) E.Wittenburg, Chem.Ber. 101, 2132 (1968).
- 68) B.Wrackmeyer, persönliche Mitteilung, 1985.
- 69) T.Nishimura u. I.Iwai, Chem.Pharm.Bull. 12, 357 (1964).
- 70) W.Maringgele, Z.anorg.allg.Chem. 467, 140 (1980).
- 71) W.Maringgele, Chem.Ber. 115, 3271 (1982).
- 72) a) N.N.Greenwood u. B.H.Robinson, J.Chem.Soc. A 511 (1967).  
b) H.J.Becher, Chem.Ber. 89, 1691 (1956).
- 73) W.Maringgele, J.Organomet.Chem. 222, 17 (1981).

- 74) a) J.Bielawski, K.Niedenzu, A.Weber u. W.Weber, Z.Naturforsch. 36b, 470 (1981).  
b) J.Bielawski, K.Niedenzu u. J.S.Stewart, Z.Naturforsch. 40b, 389 (1984).
- 75) a) B.Wrackmeyer, persönliche Mitteilung, 1985.  
b) Literaturhinweise zur Silatropie in: W.Maringgele, Z.Naturforsch. 40b, 277 (1985).
- 76) W.Storch, Dissertation, Universität
- 77) a) B.F.Spielvogel, L.Wojnowich, M.K.Das, A.T.McPhail u. K.D.Hargrave, J.Amer.Chem.Soc. 98, 5702 (1976).  
b) I.H.Hall, C.O.Starnes, A.T.McPhail, P.Wisian-Neilson, M.K.Das, F.Harchelroad jr. u. B.F.Spielvogel, J.Pharm.Sci. 69, 1025 (1980).  
c) I.H.Hall, M.K.Das, F.Harchelroad jr., P.Wisian-Neilson, A.T.McPhail u. B.F.Spielvogel, J.Pharm.Sci. 70, 339 (1981).  
d) B.F.Spielvogel, M.K.Das, A.T.McPhail, K.D.Onan u. I.H.Hall, J.Amer.Chem.Soc. 102, 6343 (1980).  
e) I.H.Hall, C.O.Starnes, B.F.Spielvogel, P.Wisian-Neilson, M.K.Das u. L.Wojnowich, J.Pharm.Sci. 68, 685 (1979).
- 78) G.G.Eberhardt u. W.A.Butte, J.Org.Chem. 29, 2928 (1964).
- 79) P.Wisian-Neilson, M.K.Das u. B.F.Spielvogel, Inorg.Chem. 17, 2327 (1978).
- 80) Frau E.Hanecker sei für die Durchführung der Röntgenstrukturanalyse gedankt.
- 81) P.H.Clippard, J.C.Hanson u. R.C.Taylor, J.Cryst.Mol.Struct. 1, 363 (1971).
- 82) A.Haas, M.Häberlein u. C.Krüger, Chem.Ber. 109, 1769

(1976).

- 83) A.T.McPhail, K.D.Onan, B.F.Spielvogel u. P.Wisian-  
Neilson, J.Chem.Res.(S) 205; (M) 2601 (1979).
- 84) T-T.Wang, P.J.Busse u. K.Niedenzu, Inorg.Chem. 9, 2150  
(1970).
- 85) L.Pichat, J.Deschamps, B.Masse u. P.Dufay, Bull.Soc.  
Chim. 1971, 2110.
- 86) K.P.Rädler, G.Benndorf, V.Horn u. W.Führling, J.Prakt.  
Chem. 318, 697 (1976).



## Lebenslauf

geboren am 13. April 1957 in München

Eltern Ulrich Weyh, Hochschullehrer  
Elfriede Weyh, geb. Schneider

Familienstand seit 17. August 1982 verheiratet mit Peter Neukirchinger

Schulen Volksschule am Bayernplatz in München  
1963 - 1967  
Maximiliansgymnasium in München  
1967 - 1976

Studium Ludwig-Maximilians-Universität in München  
1976 - 1982  
Diplom - Vorprüfung: November 1979  
Diplom - Hauptprüfung: November 1981  
Diplomarbeit: Januar bis Oktober 1982 und  
Dissertation: seit November 1982 unter Anleitung  
von Prof. Dr. H. Nöth

Beruf seit November 1982 teilzeitbeschäftigte wissenschaftliche Hilfskraft



